



**Ana Catarina Oliveira
Ferreira**

**Caracterização de vários tipos de biomassa para
valorização energética**



**Ana Catarina Oliveira
Ferreira**

**Caracterização de vários tipos de biomassa para
valorização energética**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Luis António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

O júri

Presidente

Professor Doutor Nelson Amadeu Dias Martins

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Orientador)

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues

Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

(Arguente)

Agradecimentos

Mais uma etapa importante da minha vida está a chegar ao fim. Este trabalho, é o culminar dessa mesma etapa. No entanto, não teria sido possível concretiza-lo sem a ajuda, o apoio e o carinho de algumas pessoas. Eis que é chegado o momento de lhes agradecer.

Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pela orientação, disponibilidade, apoio e acompanhamento durante a elaboração da dissertação.

Ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pela orientação e disponibilidade prestadas durante a elaboração da dissertação.

Ao Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva e à Professora Paula, Professores Auxiliares do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, agradeço a disponibilização do material para o trabalho experimental.

Um agradecimento especial à Engenheira Elisabete Teixeira, por toda a dedicação e apoio prestados no trabalho experimental, e também pela amizade, paciência e preocupação que foram sem dúvida fundamentais.

Ao pessoal docente do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, agradeço por todos os apoios prestados.

À Joana Alves, à Sara Soares, à Rita Teixeira, ao Miguel Reis e ao João Peres, quero deixar um agradecimento pela ajuda, companheirismo e amizade no decorrer do trabalho experimental.

Agradeço também a todos os meus amigos e às minhas colegas de casa que me acompanharam, e que sempre se preocuparam com o meu estado psicológico e com o desenvolvimento do meu trabalho, nomeadamente a Fabiana, a Márcia, o Kevin, a Dulce, a Liliana, a Débora, a Rosana, a Sofia, a Francisca, a Diana, a Carla, a Dora, o Marco, o Daniel, a Elena e a Filipa.

À minha madrinha, ao meu padrinho, e às minhas primas(os): Joana Gonçalves, Marta Gonçalves, Joana Sousa, Ana Sá, Duarte Sá, Tânia Aparício e Sónia Oliveira, agradeço a preocupação constante e o apoio.

Um agradecimento especial à Ana Lúcia Correia, pela ajuda no trabalho de campo e novamente à Doutora e amiga Dora Pontinha pelo apoio prestado no meu trabalho.

Por fim, quero agradecer às pessoas mais importantes da minha vida pela ajuda, paciência, pelo apoio e pela preocupação constante. São eles a minha mãe, o meu pai e o meu irmão. Sem eles nada seria possível.

A todos o meu MUITO OBRIGADA!

Palavras-chave

Biomassa florestal, caracterização, torrefação, combustão.

Resumo

O presente trabalho envolveu a caracterização de diferentes tipos de biomassa, com interesse para valorização energética. A biomassa é hoje em dia um recurso muito utilizado quer a nível industrial, quer a nível comercial e residencial. As utilizações dadas são a combustão de biomassa lenhosa em centrais termoelétricas, a combustão residencial, a utilização em sistemas de co-geração (produção de energia e calor em simultâneo), a pirólise e a gasificação.

Para que estas opções de valorização energética sejam eficientes é necessário utilizar combustíveis de qualidade e portanto avaliar as suas características físicas e químicas, e aplicar técnicas de pré-tratamento que permitam um melhor desempenho dos processos de conversão energética.

No decorrer do presente trabalho foi realizada a caracterização físico-química de vários tipos de biomassa, que incluiu a análise granulométrica, análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) e de elementos solúveis. Os tipos de biomassa utilizados incluíram o eucalipto, o pinheiro, o carvalho, o castanheiro, a giesta, o tojo e as canas. Foi aplicado ainda o tratamento por torrefação a algumas amostras de biomassa, tendo como objetivo a melhoria das suas características como combustível.

Os resultados obtidos mostram que é a granulometria 2,00-4,75 mm que representa a maior percentagem mássica do combustível após destroçamento mecânico, quer no eucalipto, quer no pinheiro. Por outro lado, quando se estabelecem relações mássicas entre madeira e casca para os troncos de árvores, é o tronco que representa a maior percentagem mássica.

De acordo com os parâmetros estudados, e tendo em conta as propriedades físico-químicas (teores de humidade, cinzas, voláteis, carbono fixo e de elementos solúveis) com interesse em processos de conversão energética, verificou-se que os teores de humidade e cinzas, e a concentração de elementos solúveis variam entre os diferentes tipos de biomassa. No entanto, e uma vez que se pretende para conversão energética uma biomassa com baixos teores de humidade e cinzas, verifica-se que o tipo que apresenta as características mais favoráveis é o pinheiro.

As amostras de biomassa após torrefação apresentam melhorias nas características com interesse para conversão energética. Em termos de elementos químicos solúveis foram analisados a giesta, os troncos de canas, o pinheiro com partículas de tamanho inferior a 10 mm e o eucalipto (tronco com casca). Neste caso, o processo apresenta melhorias significativas relativamente ao teor de voláteis, carbono fixo e de elementos solúveis para a giesta.

Em termos de perspetivas futuras, a biomassa é um recurso energético com potencial de valorização, e está disponível em diversas regiões do país. No entanto, é importante ter um conhecimento adequado dos vários tipos de biomassa como combustível, de modo tornar eficiente a tecnologia, e como tal é necessária a sua caracterização. No que diz respeito ao tratamento por torrefação, é necessário que este seja adequado a cada tipo de biomassa, para que se consigam obter melhores resultados.

Keywords

Forest biomass, characterization, torrefaction, combustion.

Abstract

This work involved the characterization of different types of biomass, with interest for energy conversion. Biomass is nowadays a widely used energy resource at industrial level, or commercial and residential level. Currently, the uses include the combustion of woody biomass thermoelectric plants, residential combustion, use in co-generation systems (production of heat and power simultaneously), pyrolysis and gasification.

To achieve efficient energy conversion it is necessary to use good quality fuels, and hence assess their physical and chemical characteristics, and apply pre-treatment techniques that allow a better performance of energy conversion processes.

During the present study the physico-chemical characterization of various types of biomass was made, including the particle size, proximate analysis and soluble elements. The types of biomass used included eucalyptus, pine, oak, chestnut, broom, gorse and reeds. Treatment by torrefaction was also applied to some samples of biomass, aiming to improve its characteristics as a fuel.

The results show that the particle size in range 2,00 mm to 4,75 mm represents the largest percentage by weight of fuel after mechanical shredding, either in eucalyptus or pine. On the other hand, when establishing mass relations between wood and bark to the tree trunks, it is the wood that represents the largest percentage by weight.

According to the studied parameters, taking into account the physical-chemical properties (moisture content, ash, volatile matter, fixed carbon and soluble elements) of interest in energy conversion processes, it has been found that the moisture content, ash content, and the concentration of soluble elements vary among different types of biomass. However, it is desirable a biomass with low moisture and ash content, it appears that the species with the most favorable conditions is pine.

The samples of biomass after torrefaction show improvements in their characteristics of interest for energy conversion. In terms of soluble chemical elements were analysed broom, the trunks of reeds, pine and eucalyptus (trunk with bark) particles with size less than 10 mm. In this case, the process has significant improvements relative to the quantity of volatile matter, fixed carbon and soluble elements for the broom.

In terms of future prospects, biomass is an energy resource with potential, and is available in several regions of the country. However, it is important to have a proper knowledge of various types of biomass as fuel in order to make the technology efficient, and as such its characterization is required. With respect to the torrefaction treatment, it must be conducted according to the type of biomass in order to achieve better results.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	ix
Lista de abreviaturas / Nomenclatura	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Biomassa	1
1.1.1 Uma visão geral sobre a biomassa	1
1.1.2 Consumo de biomassa para energia.....	2
1.1.3 Vantagens e desvantagens da biomassa como combustível	3
1.2 Características da biomassa.....	3
1.2.1 Composição imediata	4
1.2.1.1 Humidade.....	4
1.2.1.2 Cinzas	5
1.2.1.3 Matéria volátil.....	5
1.2.1.4 Carbono fixo.....	5
1.2.2 Composição elementar.....	6
1.2.2.1 Carbono (C)	6
1.2.2.2 Oxigénio (O).....	6
1.2.2.3 Hidrogénio (H).....	7
1.2.2.4 Azoto (N).....	7
1.2.2.5 Enxofre (S).....	7
1.2.2.6 Cloro (Cl).....	7
1.2.3 Composição das fases orgânica e inorgânica.....	8
1.2.3.1 Matéria orgânica	8
1.2.3.2 Matéria solúvel	8
1.2.3.3 Matéria inorgânica e matéria mineral	8
1.2.4 Conteúdo energético da biomassa.....	9
1.2.5 Densidade a granel.....	9
1.3 Caracterização e pré-tratamento da biomassa.....	10
1.3.1 Lixiviação	10
1.3.2 Digestão ácida	11
1.4 Biocombustíveis.....	11
1.4.1 Biocombustíveis a partir de biomassa.....	11
1.4.2 Vantagens e desvantagens dos biocombustíveis	12
1.4.3 Biocombustíveis sólidos	13
1.5 Tecnologias de pré-tratamento de biomassa	13
1.5.1 Destroçamento	13
1.5.2 Densificação da biomassa.....	14
1.5.2.1 Pellets e briquettes	14
1.5.2.2 Vantagens e desvantagens dos pellets e briquettes, relativamente à biomassa lenhosa.....	16
1.5.3 Tratamento por torrefação	16
1.5.3.1 Processo de torrefação.....	16
1.5.3.2 Densificação de biomassa torreficada	17
1.5.3.3 Vantagens da torrefação.....	17
1.5.3.4 Produtos do processo de torrefação.....	18
1.6 Conversão energética da biomassa	18
1.6.1 Pirólise	18

1.6.2	Gasificação	19
1.6.3	Combustão	19
1.7	Impactes ambientais da combustão de biomassa	20
1.7.1	Dióxido de carbono (CO ₂).....	20
1.7.2	Cinzas de biomassa	20
1.7.2.1	Composição das cinzas de biomassa	21
1.7.2.2	Vantagens tecnológicas e problemas	22
1.7.2.3	Riscos ambientais e de saúde	22
1.7.2.4	Utilização das cinzas de biomassa	23
1.8	Objetivos da tese	24
2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
2.1	Recolha das amostras	25
2.1.1	Biomassa lenhosa	25
2.1.2	Canas, tojo e giesta	26
2.2	Preparação das amostras em laboratório	27
2.2.1	Destroçador mecânico	27
2.2.2	Trituração das amostras para determinação de cinzas, voláteis e solúveis	28
2.2.3	Eucalipto	28
2.2.4	Pinheiro.....	31
2.2.5	Carvalho	31
2.2.6	Castanheiro	33
2.2.7	Giesta	35
2.2.8	Tojo.....	36
2.2.9	Canas	37
2.2.10	Amostras de carbonizado de madeira comercial	38
2.2.11	Torrefação	38
2.3	Caracterização química da biomassa.....	39
2.3.1	Teor de humidade.....	39
2.3.2	Teor de cinzas	39
2.3.3	Teor de matéria volátil	39
2.3.4	Teor de carbono fixo.....	40
2.3.5	Solúveis	40
2.3.6	Cálcio, magnésio, sódio e potássio	40
2.3.7	Fósforo.....	41
2.3.8	Cloretos	41
2.3.9	Carência Química de Oxigénio (CQO)	41
2.3.10	Azoto orgânico.....	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.1	Análise imediata.....	43
3.1.1	Pinheiro.....	43
3.1.2	Eucalipto	44
3.1.3	Carvalho	46
3.1.4	Castanheiro	48
3.1.5	Canas e arbustos.....	49
3.1.6	Amostras após processo de torrefação.....	50
3.1.7	Carbonizado de madeira comercial.....	51
3.2	Comparação entre os tipos de biomassa	52
3.2.1	Granulometrias do Pinheiro e Eucalipto	53
3.2.2	Pinheiro e Eucalipto destroçados mecanicamente, com partículas de diâmetro inferior a 10 mm	54

3.2.3	Frações de biomassa analisadas	55
3.2.4	Biomassa antes e após processo de torrefação	56
3.3	Elementos solúveis da biomassa.....	58
3.3.1	Pinheiro e Eucalipto destrozados mecanicamente, com partículas de diâmetro inferior a 10 mm	58
3.3.2	Eucalipto	59
3.3.3	Carvalho	60
3.3.4	Castanheiro	62
3.3.5	Canas e arbustos.....	63
3.3.6	Amostras após processo de torrefação.....	65
3.3.7	Análise das quatro espécies de biomassa analisadas, antes e após o processo de torrefação.....	66
3.3.8	Carbonizado de madeira comercial.....	68
3.3.9	Análise de elementos solúveis das espécies/frações de biomassa analisadas	69
4	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
	Anexo A – Protocolos experimentais	77
	A1 - Determinação da distribuição granulométrica do combustível (Pinheiro e Eucalipto)	77
	A2 - Determinação do teor de humidade	78
	A3 - Determinação do teor de cinzas.....	79
	A4 - Determinação do teor de voláteis.....	80
	A5 - Extração de elementos solúveis em biomassa	81
	A6 - Determinação da Carência Química de Oxigénio (C.Q.O.)	82
	A7 - Espectrometria de absorção e emissão atómica:	84
	A8 - Determinação de cloretos	86
	A9 - Determinação do fósforo total	87
	A10 - Determinação do azoto Kjeldhal (azoto orgânico)	89
	A11 - Pré-tratamento de biomassa por torrefação	92
	Anexo B – Curvas de Calibração	93
	B1 – Retas de calibração para o CQO	93
	B2 – Retas de calibração dos Cloretos.....	99
	B3 – Retas de calibração do Fósforo.....	101
	B4 – Retas de calibração do elemento Cálcio.....	107
	B5 – Retas de calibração do elemento Magnésio	109
	B6 – Curvas de calibração do elemento Potássio	112
	B7 – Curvas de calibração do elemento Sódio.....	115
	B8 – Curvas de calibração dos brancos (Sódio)	117
	B9 – Curvas de calibração dos brancos (Potássio).....	118
	B10 – Tabela de padronização do azoto	120
	B11 – Cálculos auxiliares à realização dos métodos experimentais	121

Índice de Figuras

Figura 1.1: Relação entre o PCI e o teor de humidade (EUBIA)	9
Figura 1.2: Processo de produção de <i>pellets</i> (Pelletslar)	15
Figura 1.3: Ciclo do CO ₂ (http://www.presenteparahomem.com.br/ecologia-o-ciclo-do-carbono-na-atmosfera/)	20
Figura 2.1: Tipos de biomassa lenhosa ((a) carvalho, (b) castanheiro, (c) pinheiro, (d) eucalipto).	26
Figura 2.2: Tipos de arbustos e gramíneas ((a) canas, (b) tojo, (c) giesta).	27
Figura 2.3: Destroçador mecânico.	28
Figura 2.4: Folhas de eucalipto após processo de destroçamento manual.	29
Figura 2.5: Tronco de eucalipto após processo de destroçamento mecânico.	29
Figura 2.6: Casca de Eucalipto após processo de destroçamento manual.	29
Figura 2.7: Características das partículas de resíduos de abate de Eucalipto destroçado mecanicamente, e com partículas de tamanho inferior a 10 mm.	30
Figura 2.8: Tronco de eucalipto com casca, destroçado mecanicamente.	30
Figura 2.9: Características das partículas de resíduos de abate o Pinheiro destroçado mecanicamente, e com partículas de tamanho inferior a 10 mm.	31
Figura 2.10: Folhas de carvalho após seleção e secagem.	32
Figura 2.11: Casca de carvalho resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.	32
Figura 2.12: Casca de carvalho resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.	32
Figura 2.13: Tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm, destroçado mecanicamente.	33
Figura 2.14: Tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm, destroçado mecanicamente.	33
Figura 2.15: Casca de castanheiro resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.	34
Figura 2.16: Casca de castanheiro resultante do descasque de troncos com diâmetro superior a 2 cm.	34
Figura 2.17: Tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, destroçado mecanicamente. ...	35
Figura 2.18: Tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, destroçado mecanicamente.	35
Figura 2.19: Giesta destroçada mecanicamente.	36
Figura 2.20: Tojo com diâmetro superior a 5 mm, destroçado mecanicamente.	36
Figura 2.21: Tojo com diâmetro inferior a 5 mm, destroçado mecanicamente.	37
Figura 2.22: Topos de canas destroçados mecanicamente	37
Figura 2.23: Troncos de canas destroçados mecanicamente.	38
Figura 2.24: Amostras de carbonizado de madeira comercial.	38
Figura 2.25: Autoclave.	40
Figura 3.1: Distribuição granulométrica do pinheiro. A distribuição granulométrica foi realizada para a fração de partículas com tamanho inferior a 10 mm.	43
Figura 3.2: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as diferentes classes granulométricas do pinheiro.	44
Figura 3.3: Abundância relativa de casca e madeira nos troncos do eucalipto. Resultado obtido numa média de 55 troncos de eucalipto.	44
Figura 3.4: Distribuição granulométrica do eucalipto. A distribuição granulométrica foi realizada para a fração de partículas de tamanho inferior a 10 mm.	45
Figura 3.5: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as diferentes classes granulométricas do eucalipto.	45
Figura 3.6: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do eucalipto, e da fração de tronco com casca.	46

Figura 3.7(a): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos carvalho com diâmetro superior a 2 cm.....	47
Figura 3.7(b): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.....	47
Figura 3.8: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do carvalho.....	47
Figura 3.9(a): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.....	48
Figura 3.9(b): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.....	48
Figura 3.10: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do castanheiro.....	49
Figura 3.11: Abundância relativa (% em massa, btq) de topos e troncos nas canas.....	49
Figura 3.12: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) dos arbustos e das canas.....	50
Figura 3.13: Teor de cinzas (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.....	50
Figura 3.14: Teor de voláteis (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.....	51
Figura 3.15: Teor de carbono fixo (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.....	51
Figura 3.16: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as amostras de carbonizado de madeira comercial.....	52
Figura 3.17: Comparação entre os teores de humidade (% em massa, btq) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm. ..	53
Figura 3.18: Comparação entre os teores de cinzas (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm. ..	53
Figura 3.19: Comparação entre os teores de voláteis (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm. ..	54
Figura 3.20: Comparação entre os teores de carbono fixo (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm.....	54
Figura 3.21: Comparação entre a análise imediata (humidade (% btq), cinzas (% bs), voláteis (% bs) e carbono fixo (% bs)), das classes granulométricas do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.....	55
Figura 3.22: Comparação entre os teores de cinzas (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.....	57
Figura 3.23: Comparação entre os teores de voláteis (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.....	57
Figura 3.24: Comparação entre os teores de carbono fixo (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.....	58
Figura 3.25: Análise de elementos solúveis (g/kg _{biomassa, bs}) das amostras de pinheiro e eucalipto destroçados mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (Teixeira, 2013). ..	59
Figura 3.26: Análise do CQO (g/kg _{biomassa, bs}) no eucalipto e pinheiro com diâmetro inferior a 10 mm (Teixeira, 2013). ..	59
Figura 3.27: Análise de elementos solúveis (g/kg _{biomassa, bs}) para as diferentes partes do eucalipto.....	60
Figura 3.28: Análise do CQO (g/kg _{biomassa, bs}) para as diferentes partes do eucalipto.....	60
Figura 3.29: Análise de elementos solúveis (g/kg _{biomassa, bs}) para as diferentes partes do carvalho.....	61

Figura 3.30: Análise do CQO ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as diferentes partes do carvalho.	62
Figura 3.31: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as diferentes partes do castanheiro.	63
Figura 3.32: Análise do CQO ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as diferentes partes do castanheiro.	63
Figura 3.33: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as diferentes espécies de arbustos e canas, e respetivas partes (tojo e canas).	64
Figura 3.34: Análise do CQO ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as diferentes espécies de arbustos e canas, e respetivas partes (tojo e canas).	65
Figura 3.35: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) para as espécies de biomassa analisadas, após o processo de torrefação (L.D. (Na) = 0,32 g/kg e L.D. (K) = 0,07 g/kg).	66
Figura 3.36: Comparação das concentrações de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$), antes e após o processo de torrefação na fração de tronco com casca de eucalipto (L.D. (Na) = 0,32 g/kg; L.D. (K) = 0,07 g/kg).	66
Figura 3.37: Comparação das concentrações de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$), antes e após o processo de torrefação no pinheiro destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).	67
Figura 3.38: Comparação das concentrações de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$), antes e após o processo de torrefação na giesta (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).	67
Figura 3.39: Comparação das concentrações de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$), antes e após o processo de torrefação nos troncos de canas (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).	68
Figura 3.40: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{carbonizado, bs}}$) nas amostras de carbonizado de madeira comercial.	69
Figura B.1: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de eucalipto.	93
Figura B.2: Reta de calibração para determinação do CQO nas frações de tojo (diâmetro superior e inferior a 5 mm).	94
Figura B.3: Reta de calibração para determinação do CQO nas folhas de eucalipto.	94
Figura B.4: Reta de calibração para determinação do CQO na casca de eucalipto.	95
Figura B.5: Reta de calibração para determinação do CQO na casca de troncos de carvalho com diâmetro superior a 2 cm.	96
Figura B.6: Reta de calibração para determinação do CQO nas folhas de carvalho.	96
Figura B.7: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de castanheiro com diâmetro superior e inferior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.	97
Figura B.8: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.	98
Figura B.9: Reta de calibração para determinação do CQO nos topos e troncos de canas, e na giesta.	98
Figura B.10: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.	99
Figura B.11: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas folhas de eucalipto.	100
Figura B.12: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos e casca de castanheiro com diâmetros superiores e inferiores a 2 cm, troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, e espécies de biomassa torrificadas (giesta, pinheiro <10 mm, troncos de canas e tronco com casca de eucalipto)).	100
Figura B.13: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas frações de canas, frações de tojo, giesta, casca de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, folhas de carvalho e casca de eucalipto.	101
Figura B.14: Reta de calibração para determinação do Fósforo nos topos e troncos de canas, e na giesta.	102

Figura B.15: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.....	102
Figura B.16: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm.....	103
Figura B.17: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, e folhas de carvalho.	104
Figura B.18: Reta de calibração para determinação do Fósforo na de casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, folhas de eucalipto, e tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm.....	104
Figura B.19: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca de eucalipto, giesta torrificada e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.	105
Figura B.20: Reta de calibração para determinação do Fósforo no tronco com casca de eucalipto torrificado, troncos de canas torrificados e tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.....	106
Figura B.21: Reta de calibração para determinação do Fósforo nas amostras de carbonizado de madeira comercial.	106
Figura B.22: Reta de calibração para determinação do Cálcio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.	107
Figura B.23: Reta de calibração para determinação do Cálcio nos troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.....	108
Figura B.24: Reta de calibração para determinação do Cálcio na giesta torrificada, tronco com casca de eucalipto torrificado e troncos de canas torrificados.	108
Figura B.25: Reta de calibração para determinação do Cálcio no pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.....	109
Figura B.26: Reta de calibração para determinação do Magnésio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.	110
Figura B.27: Reta de calibração para determinação do Magnésio nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm.....	110
Figura B.28: Reta de calibração para determinação do Magnésio na giesta torrificada, casca com tronco de eucalipto torrificada e troncos de canas torrificados.	111
Figura B.29: Reta de calibração para determinação do Magnésio no pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.....	112
Figura B.30: Curva de calibração para determinação do Potássio no tojo com diâmetro superior a 5 mm, casca de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, giesta, folhas de carvalho, casca de eucalipto, e topos e troncos de canas.	112
Figura B.31: Curva de calibração para determinação do Potássio no tojo com diâmetro inferior a 5 mm, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial.	113
Figura B.32: Curva de calibração para determinação do Potássio nos troncos de canas torrificados (réplica 1), e tronco com casca de eucalipto torrificado (réplicas 2 e 3).	114
Figura B.33: Curva de calibração para determinação do Potássio no troncos de canas torrificados (réplicas 2 e 3), tronco com casca de eucalipto torrificado (réplica 1), e giesta torrificada. ..	114

Figura B.34: Curva de calibração para determinação do Sódio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.	115
Figura B.35: Curva de calibração para determinação do Sódio nos troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial.	116
Figura B.36: Curva de calibração para determinação do Sódio na giesta torrificada, tronco com casca de eucalipto torrificados, troncos de canas torrificados, e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.	116
Figura B.37: Curva de calibração para determinação do Sódio nos brancos dos dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5, 11 e 18 de Junho de 2013.	117
Figura B.38: Curva de calibração para determinação do Sódio nos brancos dos dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.	118
Figura B.39: Reta de calibração para determinação do Potássio nos brancos do dia 18 de Junho de 2013.	118
Figura B.40: Reta de calibração para determinação do Potássio nos brancos dos dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5 e 11 de Junho de 2013.	119
Figura B.41: Curva de calibração para determinação do Potássio nos brancos dos dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.	120

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Características dos pellets vs briquettes (Adaptado de Saião, 2009).....	14
Tabela 3.1: Análise imediata dos diferentes tipos de biomassa/frações estudados.....	56
Tabela 3.2: Comparação dos tipos de biomassa/frações analisados, em termos de concentração de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$).....	70
Tabela A.1: Padrões de CQO.....	82
Tabela A.2: Solução mãe para preparação dos padrões dos metais	84
Tabela A.3: Concentração dos padrões dos diferentes metais	85
Tabela A.4: Concentração dos padrões para determinação dos cloretos	87
Tabela A.5: Concentração dos padrões para determinação do fósforo	88
Tabela B.1: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO no tronco de eucalipto	93
Tabela B.2: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas frações de tojo (diâmetro superior e inferior a 5 mm)	93
Tabela B.3: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas folhas de eucalipto	94
Tabela B.4: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO na casca de eucalipto	95
Tabela B.5: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO na casca de troncos de carvalho com diâmetro superior a 2 cm	95
Tabela B.6: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas folhas de carvalho	96
Tabela B.7: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de castanheiro com diâmetro superior e inferior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.....	97
Tabela B.8: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.....	97
Tabela B.9: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nos topos e troncos de canas, e na giesta	98
Tabela B.10: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm	99
Tabela B.11: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de folhas de eucalipto	99
Tabela B.12: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos e casca de castanheiro com diâmetros superiores e inferiores a 2 cm, troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, e espécies de biomassa torrificadas (giesta, pinheiro <10 mm, troncos de canas e tronco com casca de eucalipto)).....	100
Tabela B.13: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de canas, frações de tojo, giesta, casca de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, folhas de carvalho e casca de eucalipto	101
Tabela B.14: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de topos e troncos de canas, e na giesta	101
Tabela B.15: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm	102
Tabela B.16: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm	103
Tabela B.17: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, e folhas de carvalho.....	103
Tabela B.18: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, folhas de eucalipto, e tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm	104

Tabela B.19: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca de eucalipto, giesta torreficada e pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm	105
Tabela B.20: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de tronco com casca de eucalipto torreficado, troncos de canas torreficados e tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.....	105
Tabela B.21: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de carbonizado de madeira comercial	106
Tabela B.22: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto	107
Tabela B.23: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.....	107
Tabela B.24: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de giesta torreficada, tronco com casca de eucalipto torreficado e troncos de canas torreficados.....	108
Tabela B.25: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio no pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.....	109
Tabela B.26: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto	109
Tabela B.27: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de carbonizado comercial, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm.....	110
Tabela B.28: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de giesta torreficada, casca com tronco de eucalipto torreficada e troncos de canas torreficados.....	111
Tabela B.29: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm	111
Tabela B.30: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de tojo com diâmetro superior a 5 mm, casca de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, giesta, folhas de carvalho, casca de eucalipto, e topos e troncos de canas	112
Tabela B.31: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de tojo com diâmetro inferior a 5 mm, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial	113
Tabela B.32: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de troncos de canas torreficados (réplica 1), e tronco com casca de eucalipto torreficado (réplicas 2 e 3)	113
Tabela B.33: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de troncos de canas torreficados (réplicas 2 e 3), tronco com casca de eucalipto torreficado (réplica 1), e giesta torreficada	114
Tabela B.34: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto	115
Tabela B.35: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com	

diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial	115
Tabela B.36: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de giesta torrificada, casca com tronco de eucalipto torrificados, troncos de canas torrificados, e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm	116
Tabela B.37: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Sódio, para os dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5, 11 e 18 de Junho de 2013	117
Tabela B.38: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Sódio, para os dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.....	117
Tabela B.39: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para o dia 18 de Junho de 2013	118
Tabela B.40: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para os dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5 e 11 de Junho de 2013	119
Tabela B.41: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para os dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.....	119
Tabela B.42: Volume de ácido clorídrico 0,02N, gasto na titulação dos padrões para determinação do azoto orgânico nas amostras de biomassa.....	120

Lista de abreviaturas / Nomenclatura

% Cz – Teor de cinzas
% CF – Teor de carbono fixo
% H – Teor de humidade
% MV – Teor de matéria volátil
%m(btq) – Percentagem mássica em base tal e qual
%m(bs) – Percentagem mássica em base seca
Abs - absorvância
AQS – Água quente solar
Bio-ETBE – Bioéter etil-ter-butílico
Bio-MTBE – Bioéter etil-ter-metílico
bs - base seca
btq - base tal e qual
C - concentração (mg/L)
Casca de carvalho >2 cm – Casca de carvalho com diâmetro superior a 2 cm
Casca de carvalho <2 cm – Casca de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm
Casca de castanheiro >2 cm – Casca de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm
Casca de castanheiro <2 cm – Casca de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm
cm – Centímetro
CQO – Carência química de oxigénio
E85 - Biocombustível que contém 85 % de etanol e 15 % de gasolina
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
ETARI – Estação de tratamento de águas residuais industriais
Eucalipto <10 mm – Eucalipto destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm
GEE – Gases de efeito de estufa
HTA – High temperature ashes (Cinzas de alta temperatura)
ISA – Solução de nitrato de sódio
KHP – Hidrogenoftalato de potássio
mV - Milivoltes
mm – Milímetro
N.R. – Não realizado
nm – Nanómetro(s)
P - potencial [mV]
PC – Poder calorífico
PCI – Poder calorífico inferior
PCS – Poder calorífico superior
Pinheiro <10 mm – Pinheiro destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm
RSU – Resíduos sólidos urbanos
SD- Desvio padrão
Tojo >5 mm – Fração de tojo com diâmetro superior a 5mm
Tojo <5 mm – Fração de tojo com diâmetro inferior a 5mm
ton – Toneladas
Tronco de carvalho >2 cm – Tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm
Tronco de carvalho <2 cm – Tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm
Tronco de castanheiro >2 cm – Tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm
Tronco de castanheiro <2 cm – Tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm

μm – Micrómetro

Ø - Diâmetro

1 INTRODUÇÃO

1.1 BIOMASSA

1.1.1 *UMA VISÃO GERAL SOBRE A BIOMASSA*

As necessidades energéticas, a elevada dependência de petróleo, o cumprimento do Protocolo de Quioto e as preocupações ambientais a ele associadas, levam à necessidade de serem encontradas energias alternativas, renováveis e menos poluentes. Portanto, têm vindo a ser desenvolvidos diversos tipos de recursos renováveis, das quais se destacam a energia solar, a energia hídrica, a energia geotérmica, a energia eólica, a energia das marés, e a biomassa, que vai ser abordada mais pormenorizadamente ao longo da dissertação.

A biomassa é um recurso renovável, que se caracteriza como um conjunto de fontes orgânicas suscetíveis de serem utilizadas para produzir energia, e que permite satisfazer as referidas necessidades energéticas a vários níveis. A energia contida na biomassa resulta da captura da energia solar pelas plantas, que posteriormente a vão transformar em energia química, através do processo de fotossíntese. E apesar de ser um recurso energético com grande complexidade, a biomassa pode ser convertida em várias outras formas de energia, desde eletricidade, biocombustíveis ou calor. Isto tem-se vindo a verificar desde a pré-história, quando era apenas utilizada para fazer fogo, tornando-se uma fonte de luz e calor, satisfazendo portanto as maiores necessidades energéticas da altura, e sendo por isso considerada a forma de energia renovável mais antiga. No entanto, com o aumento da utilização de combustíveis fósseis, a taxa de utilização deste recurso veio a diminuir ao longo dos anos. Mas como vivemos numa sociedade onde a cada dia surgem novas potencialidades proporcionadas pelas novas tecnologias que possuem necessidades energéticas muito elevadas, foi necessário trazer de novo este recurso energético para a ordem do dia, fazendo com que voltasse a surgir como um auxiliar e também como uma alternativa à utilização dos combustíveis fósseis (Pires, 2008).

As fontes energéticas provenientes da biomassa são muito diversificadas, quer no que diz respeito à sua proveniência, quer ao nível do estado físico em que se encontram. Assim sendo, pode dizer-se que não existe apenas biomassa, mas sim várias “biomassas”. De acordo com o estado físico podemos dividir a biomassa em 3 grandes grupos: biomassa sólida, biomassa líquida e biomassa gasosa (Pires, 2008).

A biomassa sólida resulta de um conjunto de resíduos florestais, agrícolas (incluindo substâncias vegetais e animais) e da fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. O aproveitamento da biomassa sólida é feito através da queima em centrais térmicas ou centrais de co-geração para a produção de energia elétrica e de água quente, da sua queima direta (combustão) em lareiras com vista à produção de calor, ou ainda para a produção de biocombustíveis sólidos (densificação) e gasosos, através dos processos de pirólise e gasificação (Pires, 2008).

A biomassa líquida existe numa série de biocombustíveis líquidos com potencial de utilização, em substituição parcial, ou como aditivos em combustíveis fósseis. Os biocombustíveis líquidos com potencial de utilização têm origem em “culturas energéticas”, dos quais são exemplos o biodiesel, o etanol e o metanol. O biodiesel é obtido a partir de óleos vegetais e animais, e pode ser utilizado como substituto do gasóleo, sendo para isto, adicionada uma pequena percentagem de gasóleo a este tipo de combustível. Já o etanol, produzido através da fermentação de hidratos de carbono (açúcar, amido, celulose), pode ser utilizado como aditivo para a gasolina, ou como E85 (biocombustível que contém 85% de etanol e 15% de gasolina) (Pires, 2008).

O aproveitamento da biomassa gasosa depende da sua fonte (suiniculturas, RSU, lamas), sendo de acordo com a mesma, aplicadas diversas tecnologias. O biocombustível gasoso, mais conhecido por biogás, tem origem nos efluentes agropecuários e urbanos (lamas de ETAR's) e ainda nos aterros de RSU, resultando da degradação biológica da matéria orgânica contida nestes resíduos.

Outro fator importante a favor da utilização de biomassa é o volume cada vez maior de “lixo” produzido no mundo, uma vez que este pode ser aproveitado para geração de energia, diminuindo desta forma a poluição. Exemplos práticos de utilização de biomassa são a queima das sobras de casca de arroz, do bagaço da cana-de-açúcar, do sebo de bovinos dos matadouros e dos óleos residuais (de cozinha), que podem ser usados para geração de energia para a indústria, geração de vapor para produção de energia elétrica, ou aproveitados para a produção de biodiesel, respetivamente (Santos, 2008).

1.1.2 CONSUMO DE BIOMASSA PARA ENERGIA

A população mundial utiliza apenas 7 % da biomassa total produzida anualmente, contudo, a produção total de biomassa no mundo pode fornecer até 8 vezes mais do que a energia total utilizada, o que significa que a biomassa constitui uma fonte imensa de energia. Apesar dos números de utilização de biomassa não serem muito elevados, existem alguns casos a nível internacional da utilização deste recurso que são mais relevantes:

- Os países como o Brasil e a China, têm vindo a utilizar cada vez mais a biomassa como combustível (etanol, metanol e biodiesel) e como gás para uso doméstico e industrial.
- Na Europa, cerca de 2 % do consumo total de energia elétrica provém da biomassa. Prevê-se ainda, que até ao ano 2020, a produção de energia elétrica através deste recurso assegure 15 % do total consumido (National Renewable Energy Laboratory).

Em Portugal a floresta ocupa 38 % da superfície terrestre, constituindo desta forma uma enorme fonte de matéria-prima no que diz respeito à biomassa. Atualmente em Portugal, este recurso serve de combustível para instalações de produção de energia elétrica num total de 784,5 MW de potência instalada, registados no ano 2010 (DGGE, 2010; Portal das Energias Renováveis). Segundo uma experiência portuguesa, uma central com capacidade de produção de 15 MW consumirá anualmente 170000 ton de resíduos florestais, o que significa que em Portugal serão consumidas cerca de 8891000 ton/ano de resíduos florestais, tendo em conta a capacidade instalada (Saião, 2009).

De acordo com estudos realizados, em Portugal a biomassa é a principal fonte de energia primária. Os seus principais utilizadores são as indústrias de madeira e seus derivados, e as indústrias de pasta de papel e embalagens, que utilizam grandes quantidades de biomassa para satisfazer as suas necessidades energéticas. Existem ainda outros projetos que utilizam a biomassa, dos quais são exemplos o Sistema Híbrido da Piscina do Torrão, o aquecimento das escolas Concelho Vila Real, a valorização energética de Biogás na ETAR da Ribeira de Colares, a produção de eletricidade e calor através do biogás do aterro de Sermonde, a valorização do Biogás em Cogeração na ETAR de Abrantes, a Central Termoelétrica de Mortágua, a Central de Tratamento de RSU em São João da Talha, a RÓDÃO POWER II, a incineração na Lipor II, a CENTROLIVA, a RÓDÃO POWER I (PORTUCEL TEJO), em Terras de Santa Maria, a ETRSU (Meia Serra), a Agraçor, o Sistema de Aproveitamento Energético de Biogás de Palmela, o Aterro de Trajouce - Biogás, o Aterro Sanitário de Mato da Cruz - Biogás, o Aterro Sanitário de Leiria - Biogás, o Centro de Tratamento de RSU Planalto Beirão - Biogás, a Central de Valorização Energética de Biogás - Aterro Sanitário Penafiel, o Aterro Sanitário do Vale do Lima e Baixo Cávado - Biogás, o SOPET, a ETAR de Coimbra, a ERSUC de Coimbra,

a AGROPE, o Aterro Sanitário do Barlavento, Cruz Valente, a SOPECUÁRIA, o BIOCENTRO, a ETAR de Olhalvas (SIMLIS), a ETAR de Beirolas, a ETAR de Frielas, a ETAR de Parada, a ACA, a Sociedade Agropecuária Hermínio Minderico, a Estação Coletiva de Tratamento de Efluentes Suinícolas de Alcobertas, o Centro Integrado de Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos do Seixal, e a empresa Bernardino de Almeida Costa & Filhos SA (DGGE, 2010).

Outro tipo de aplicação da biomassa, bastante desenvolvida em Portugal, é a produção de *Pellets* e *Briquettes*, conhecendo-se várias indústrias como a Stellep, Produção de Pellets S.A. em Chaves, a Jungle Power em Lousada, a PeletesPower em Mortágua, a PeletesPower2 em Alcácer do Sal, a Pinewells em Arganil, a Enermontijo em Pegões, a Enerpellets em Pedrogão Grande, a NovaLenha em Oleiros, a Briquetes Raro em Braga, a CMC biomassa em Alcobaça, a Vimasol Pellets em Celorico de Basto, a Biobranco II em Vila Velha de Ródão, a Soltotal em Carapinheira, a Biomad em Lousada, a Ambipellets na Póvoa de Lanhoso e a Castro & Filhos em Guimarães (Magalhães, 2010).

1.1.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

A biomassa para produção de energia possui algumas vantagens relativamente aos combustíveis fósseis, das quais se destacam o fato de ser uma fonte de energia limpa e renovável, é uma menor causadora de corrosão nos equipamentos, os gases (ex: CO₂, C, CO, NOx) resultantes da sua queima não interferem no efeito estufa, é uma fonte de energia que pode ser produzida por qualquer pessoa, permite a redução da dependência de petróleo nos países menos desenvolvidos, tornando-os mais independentes, leva à diminuição do lixo industrial, e tem baixo custo de implantação e manutenção (Santos, 2008).

Por outro lado, algumas propriedades da biomassa são inconvenientes, tornando o processo de produção de energia mais complicado, nomeadamente o seu elevado teor de oxigénio, a sua natureza hidrofílica, o elevado teor de humidade, libertação de fumos (gases e cinzas volantes) durante a combustão devido à elevada quantidade de oxigénio, e também por possuir uma estrutura tenaz e fibrosa e uma composição heterogénea (Stelt *et al.*, 2011).

1.2 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA

A biomassa inclui na sua composição os seguintes componentes: celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água e cinzas, resultantes do processo de fotossíntese. A concentração de cada componente varia de acordo com a espécie, o estágio e as condições de crescimento (Khan *et al.*, 2008; Speight, 2008). A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por monómeros de glicose, apresentando portanto, devido às suas ligações, uma estrutura que muito dificilmente é quebrada através da hidrólise. A hemicelulose é um polissacarídeo com composição variável que está associado à celulose, é amorfo e o seu peso molecular é inferior ao da primeira. A lenhina é um polímero irregular constituído por unidades de compostos aromáticos, o que aumenta a resistência da planta e a torna difícil de degradar. A função destes constituintes é conferir rigidez, resistência e impermeabilidade à biomassa (Khan *et al.*, 2008; Jenkins *et al.*, 1998; Speight, 2008).

As propriedades da biomassa têm influência direta na escolha da tecnologia de conversão, devido à sua especificidade no que diz respeito ao conteúdo de matéria seca, tamanho, forma e consistência, e também nas dificuldades que podem surgir durante a conversão energética (McKendry, 2002a; Quaak *et al.*, 1999). Estas propriedades são determinadas através da sua caracterização, sendo classificadas através da análise imediata, análise elementar e da análise das cinzas (analisando os elementos contidos nestas, tais como metais). Através da análise imediata determinam-se os teores de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo, na

análise elementar determina-se a composição elementar da biomassa [C (carbono), O (oxigênio), H (hidrogênio), S (enxofre), N (azoto)], na análise de cinzas determinam-se elementos como Si (silício), Al (alumínio), Fe (ferro), Ca (cálcio), S (enxofre), Mg (magnésio), K (potássio), Ti (titânio), Na (sódio), P (fósforo), Mn (manganês), Cl (cloro) e elementos vestigiais, existem também as análises de matéria orgânica e inorgânica e a análise mineralógica (minerais e fases inorgânicas), procedimentos de separação (diferentes frações), e outras análises de baixas ou altas temperaturas das cinzas do combustível (Vassilev *et al.*, 2010). Para além das propriedades referidas, existem outras também importantes, como o poder calorífico e a densidade volúmica.

As características que tornam a biomassa num bom combustível, são a sua facilidade de secagem, o elevado poder calorífico, a baixa temperatura de ignição, o elevado teor de voláteis e a elevada taxa de combustão. Em contrapartida, existem fatores que podem limitar a eficiência de combustão, como a humidade, granulometria, densidade e heterogeneidade dos materiais. A composição química da biomassa varia de espécie para espécie. A composição geral das plantas é de aproximadamente 25 % de lenhina e 75 % de carboidratos (açúcares que formam longas cadeiras de polímeros). Por outro lado, a fração de lenhina é constituída por moléculas não açúcares, que funcionam como “cola” para manter as fibras de celulose ou hemicelulose unidas (EUBIA).

1.2.1 COMPOSIÇÃO IMEDIATA

A composição imediata (humidade, cinzas matéria volátil e carbono fixo) permite estudar os teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo da biomassa. As culturas anuais de rápido crescimento (pequenos ramos e folhagens de árvores, madeiras, palhas, gramíneas e frutos) têm maiores teores de humidade e cinzas em comparação com caules, troncos, cascas e ramos de árvores grandes (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.1.1 HUMIDADE

O teor de humidade da biomassa é definido como a quantidade de água livre existente no material e varia no intervalo de 3-63 %, dependendo do tipo de biomassa e do tipo de armazenamento. Contudo pode atingir os 80 % em algumas espécies de madeira. Outra definição de humidade da biomassa refere-se a uma solução aquosa que contém catiões mineralizados (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti), aniões [Br (bromo), Cl, CO₃ (carbonato), F (fluor), HCO₃ (bicarbonato), H₂PO₄ (hidrogenofosfato), I (iodo), NO₃ (nitrato), OH (hidróxido), PO₄ (fosfato), SO₄ (sulfato)] e também espécies sem carga como o ácido de silício (H₄SiO₄). Este líquido desempenha um papel fundamental na composição da biomassa, devido ao elevado teor de água nas células vivas (Vassilev *et al.*, 2010).

A quantidade de humidade presente na biomassa tem influência sobre o processo de conversão energética, o volume de gases combustíveis produzidos por unidade de energia e também sobre o seu poder calorífico, uma vez que este diminui com o aumento da humidade no combustível (Loo, 2008; Quaak *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2004).

O valor do teor de humidade diminui pela seguinte ordem de espécies de biomassa: madeira e biomassa lenhosa > herbáceas e erva agrícola > herbáceas e resíduos agrícolas > herbáceas e biomassa agrícola > biomassa contaminada > biomassa aquática (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.1.2 CINZAS

O teor de cinzas (base seca) determinado a 550-600 °C na biomassa varia normalmente entre 0,1-46 %, dependendo da espécie de biomassa. Este teor e a sua composição química, afetam o comportamento dos processos de conversão energética (a elevadas temperaturas), nomeadamente no que diz respeito à formação de escórias e aglomerações, o que faz com que aumentem os custos de manutenção, e portanto, os custos globais do processo. Os principais elementos que se encontram nas cinzas de biomassa são Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e P (Jenkins *et al.*, 1998; McKendry, 2002a; Quaak *et al.*, 1999; Vassilev *et al.*, 2010).

O teor de cinzas de biomassa diminui geralmente pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > herbáceas e biomassa agrícola > herbáceas e resíduos agrícolas > herbáceas e erva agrícola > madeira e biomassa lenhosa. Para a madeira e biomassa lenhosa, o teor de cinzas diminui pela seguinte ordem: folhas > casca > troncos.

Os elevados teores de cinzas de alguns combustíveis de madeira, tais como madeira tratada quimicamente e resíduos de madeira, indicam uma maior quantidade de impurezas minerais, metálicas e outros contaminantes resultantes do processo de fabrico. Em contrapartida, a temperatura de combustão afeta significativamente o rendimento total das cinzas de biomassa, por exemplo, os teores de cinzas determinados a 1000-1300 °C são 20-70 % mais baixos do que os determinados a 500-550 °C (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.1.3 MATÉRIA VOLÁTIL

O teor de voláteis, ou matéria volátil, da biomassa é a fração libertada quando esta é aquecida a 900 °C em atmosfera inerte. Durante o processo de volatilização, a biomassa decompõe-se em gases voláteis (incluindo humidade), alcatrões, hidrocarbonetos leves, CO, CO₂, H₂ (Vassilev *et al.*, 2010). O teor de matéria volátil (base seca) na biomassa varia e geralmente é elevado, podendo ter valores entre 48-86 %, o que dá a indicação que este tipo de combustível é de fácil ignição e oxidação (Loo, 2008; McKendry, 2002a; Quaak *et al.*, 1999; Vassilev *et al.*, 2010). Contudo, o processo termoquímico é expectável que seja mais rápido e de difícil controlo, pois o processo passa a ser dominado pela oxidação dos voláteis na fase gasosa e não pela oxidação do carbono na fase sólida (Werther *et al.*, 2000). Estudos realizados por Ogada *et al.*, indicam que teores elevados de voláteis afetam significativamente os processos termoquímicos, nos quais a combustão está incluída.

O teor de voláteis nas diferentes espécies de biomassa, diminui geralmente pela seguinte ordem: herbáceas e erva agrícola > madeira e biomassa lenhosa > herbáceas e biomassa agrícola > herbáceas e resíduos agrícolas > biomassa contaminada > biomassa aquática. O teor extremamente elevado de matéria volátil é característico de algumas madeiras e biomassas lenhosas, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos de papel.

1.2.1.4 CARBONO FIXO

O teor de carbono fixo é a fracção mássica que se mantém após a libertação dos voláteis, excluindo a cinza e o teor de humidade (McKendry, 2002a).

O conteúdo de carbono fixo (base seca) da biomassa varia entre 1-38 %, e normalmente diminui pela seguinte ordem: herbáceas e resíduos agrícolas > herbáceas e biomassa agrícola > madeira e biomassa lenhosa > herbáceas e erva agrícola > biomassa aquática > biomassa contaminada. Teores elevados de carbono fixo são característicos de algumas cascas de madeira, de resíduos herbáceos e de biomassa agrícola. A biomassa apresenta geralmente um rácio de matéria volátil/carbono fixo superior a 3,50 (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Em termos de composição elementar, e do mesmo modo que nos combustíveis fósseis, o principal constituinte da madeira é o carbono, seguido do oxigénio e em terceiro lugar o hidrogénio (aproximadamente 5-6 % da matéria seca). No entanto, a biomassa tem muito mais oxigénio que os combustíveis fósseis convencionais (incluindo o carvão), uma vez que é constituída essencialmente por hidratos de carbono, representando estes cerca de 45 % da matéria seca. O elevado teor de oxigénio da biomassa permite que a sua combustão necessite de uma menor quantidade de ar, e portanto, uma menor quantidade de energia. Outros elementos presentes na biomassa em pequenas quantidades (inferiores a 1 % de matéria seca), são o azoto (constituente da fração proteica das plantas), o enxofre e o cloro. Estes elementos são responsáveis pela formação de emissões poluentes (ex: NO e NO₂, resultantes do azoto), contrariando assim a teoria de neutralidade da biomassa em emissões de GEE (EUBIA).

Os teores de C, H, O são semelhantes nos diferentes tipos de biomassa, já os teores de N apresentam diferenças significativas. As maiores variações ocorrem em termos de Al, Mn, Na e Si, e ocorrem menores variações em termos de Ca, Cl, Fe, K, Mg e P, para a biomassa lenhosa. A concentração e o comportamento de elementos como Ca, Cl, K, Na, P, S, Si e metais pesados (mais precisamente oligoelementos), estão na origem de muitos problemas tecnológicos e ambientais durante o processamento da biomassa (Vassilev *et al.*, 2010). Estudos realizados permitem afirmar que a madeira lenhosa apresenta geralmente concentrações mais baixas de Cl, K, N, S e Si e concentrações mais elevadas de Ca e C, em comparação com outras variedades de biomassa. As culturas anuais de rápido crescimento (pequenos ramos e folhagens de árvores, madeiras, palhas, gramíneas e frutos) apresentam as maiores concentrações de Cl, K, Mg, N, P e S (ocasionalmente Na) em comparação com caules, troncos, cascas e ramos de árvores grandes. Por outro lado, os elementos, como Al, Ca, Mn, Si são considerados como imobilizados e são acumulados nos tecidos, por meio de outros elementos móveis (Vassilev *et al.*, 2010).

A composição elementar permite então determinar o poder calorífico e as necessidades de comburente, durante os processos termoquímicos. Devido à forte influência da humidade e do teor de cinzas no conteúdo das outras características químicas da biomassa, são feitas caracterizações comparativas dos diversos tipos deste recurso através da análise elementar (cinco elementos) e dos dados adicionais para o conteúdo de cloro. Contudo, alguns tipos de biomassa contêm outras espécies, consideradas impurezas e que possuem grande relevância no que diz respeito à emissão de poluentes, dependendo da fonte de combustível (Khan *et al.*, 2008; Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.1 CARBONO (C)

O teor de carbono total da biomassa varia entre 42-71 %, e normalmente diminui pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > madeira e biomassa lenhosa > herbáceas e resíduos agrícolas > herbáceas e biomassa agrícola > herbáceas e erva agrícola. O alto teor de carbono é característico de algumas cascas de madeira, resíduos de cinzas, resíduos de cama de frango e farinha de carne e ossos. É de evidenciar também que teor de carbono na biomassa lenhosa é superior ao da biomassa herbácea (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.2 OXIGÉNIO (O)

O teor de oxigénio na biomassa é calculado por diferença, e varia entre 16-49 %. Este teor diminui pela seguinte ordem: herbáceas e erva agrícola > herbáceas e biomassa agrícola >

herbáceas e resíduos agrícolas > madeira e biomassa lenhosa > biomassa contaminada > biomassa aquática. O teor elevado de oxigénio é característico dos resíduos de pimenta, café e cascas de soja (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.3 HIDROGÉNIO (H)

O teor de hidrogénio na biomassa varia entre 3-11 %. Este teor na biomassa diminui normalmente pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > herbáceas e resíduos agrícolas > (madeira e biomassa lenhosa, herbáceas e biomassa agrícola) > herbáceas e erva agrícola. A semelhança entre as ordens de H e C indica a sua associação, em termos de ocorrência e comportamento na biomassa, provavelmente como hidrocarbonetos e hidratos de carbono. O elevado teor de hidrogénio é característico de casca de lariços (espécie de pinheiro), cascas de mostarda, algodão, farinha de carne e ossos, resíduos derivados de combustível e conchas de amendoim (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.4 AZOTO (N)

O azoto é um micronutriente para as plantas e prejudicial ao seu crescimento, contudo ele existe nos diferentes tipos de biomassa, variando a sua concentração de espécie para espécie. O conteúdo de azoto na biomassa varia entre 0,10-12,00 %, e diminui pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > herbáceas e resíduos agrícolas > (herbáceas e biomassa agrícola, herbáceas e palha agrícola) > herbáceas e erva agrícola > madeira e biomassa lenhosa. O elevado teor de azoto é característico da farinha de carne e ossos, resíduos de cama de frango, lodo de esgoto, resíduos de pimenta, alfafa, palhas de hortelã, sementes de palmeiras e cabaça de búfalo (Khan *et al.*, 2008; Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.5 ENXOFRE (S)

O teor de enxofre na biomassa varia entre 0,01-2,30 %, e diminui pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > herbáceas e resíduos agrícolas > (herbáceas e biomassa agrícola, herbáceas e palha agrícola) > herbáceas e erva agrícola > madeira e biomassa lenhosa. O elevado teor de enxofre é característico do lodo de esgoto, farinha de carne e ossos, resíduos de cama de frango, mistura de biomassa, resíduos de pimenta, resíduos derivados de combustível, e pinheiros (do género das árvores de Natal). Estudos realizados permitem afirmar também, que a casca e a palha têm um teor de enxofre mais elevado do que a madeira, mas alguns produtos de madeira (*pellets* e *briquettes*) podem também conter aditivos de enxofre (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.2.6 CLORO (Cl)

O teor de cloro na biomassa varia entre 0,01-0,90 %, e diminui pela seguinte ordem: biomassa aquática > biomassa contaminada > herbáceas e erva agrícola > herbáceas e biomassa agrícola > herbáceas e resíduos agrícolas > madeira e biomassa lenhosa. Esta ordem é semelhante à do azoto e do enxofre, o que indica a sua associação na biomassa, provavelmente na forma de sais. O conteúdo elevado de cloro é característico da farinha de carne e ossos, derivados de lixo, da maioria das palhetas (alfafa, milho, cevada, hortelã, arroz, trigo), de algumas gramíneas (bana, e sorgo doce) e resíduos de cama de frango. Por outro lado, a maior parte das amostras de madeira, biomassa lenhosa, herbáceas e biomassa

agrícola apresentam um conteúdo mais baixo de cloro, sendo que a madeira contém, geralmente teores de cloro muito baixos. No entanto, alguns produtos de madeira podem conter aditivos de cloro, o que faz com que este teor aumente (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.3 COMPOSIÇÃO DAS FASES ORGÂNICA E INORGÂNICA

A composição das fases da biomassa é altamente variável, devido às variações extremamente elevadas em termos de elementos estruturais e aos diferentes tipos genéticos da matéria inorgânica. A composição química da biomassa e os seus componentes são muito variáveis, devido às variações muito elevadas de humidade, da produção de cinzas e dos diferentes tipos genéticos de matéria inorgânica. O teor de humidade (solução mineralizada) e produção de cinzas de biomassa podem chegar aos 80 % e aos 46 %, respetivamente (Vassilev *et al.*, 2012).

1.2.3.1 MATÉRIA ORGÂNICA

Os constituintes orgânicos básicos da biomassa têm uma importância principal na sua composição e incluem três principais bio-polímeros estruturais, que são a celulose, a hemicelulose e a lenhina, além de alguns produtos extraíveis e minerais orgânicos. Estes bio-polímeros servem para manter a integridade estrutural das células das plantas e proporcionar o apoio mecânico e força a estas (Vassilev *et al.*, 2012).

1.2.3.2 MATÉRIA SOLÚVEL

A matéria solúvel da biomassa é representada por um conjunto de iões (catiões mineralizados e aniões) dissolvidos em água. Esta componente tem origem complexa, podendo ser de origem detritica ou antropogénica. O seu conteúdo na biomassa (em base tal e qual) varia normalmente entre 10-60 % e pode atingir os 80-90 % em algumas espécies (Vassilev *et al.*, 2012).

1.2.3.3 MATÉRIA INORGÂNICA E MATÉRIA MINERAL

A matéria inorgânica tem um papel importante na composição da biomassa. Inclui principalmente matéria mineral, nomeadamente espécies minerais e mineraloides pobremente cristalizadas a partir de diferentes grupos de minerais, bem como fases inorgânicas amorfas, com origem detritica e antropogénica. A matéria inorgânica na biomassa varia entre 0,1-46 % (média de 6,8 %) com base no teor de cinzas (base seca).

São exemplos de matéria inorgânica: os silicatos, os óxidos e hidróxidos, os sulfatos, os sulfitos, os sulfuretos, os fosfatos, os carbonatos, os cloretos e os nitratos (Vassilev *et al.*, 2012).

Os elementos maioritários e minoritários na biomassa (matéria mineral), por ordem decrescente de abundância são: C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn e Ti [45]. A concentração e o comportamento dos elementos como Ca, Cl, K, Na, P, S, Si e metais pesados, são responsáveis por muitos problemas tecnológicos e ambientais durante a conversão térmica da biomassa. Alguns destes elementos vão ter uma grande influência nas cinzas de biomassa, uma vez que estas contêm nutrientes das plantas, ou seja, compostos de Ca, Mg, Na, K e P. Por isso, uma forma de os “eliminar” das cinzas é fazer a sua reciclagem de novo para o solo (Vassilev *et al.*, 2010).

1.2.4 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA

O poder calorífico é definido como o conteúdo energético libertado durante a conversão energética de um combustível, e apresenta-se em termos do conteúdo de energia por unidade de massa [MJ/kg]. Este conteúdo energético é determinado pela composição química da biomassa e é normalmente expresso como poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI). O PCS é dado pela soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação, medindo assim a alteração da entalpia de combustão com a água condensada, enquanto que o PCI é o valor usado para o cálculo da energia disponível sob a forma de calor (Friedl *et al.*, 2005; McKendry, 2002a; Quaak *et al.*, 1999; Sheng *et al.*, 2005)

O poder calorífico dos resíduos agrícolas varia entre 15-17 MJ/kg e o dos resíduos florestais entre 18-21 MJ/kg, sendo as biomassas destes tipos bastante uniformes entre si, no que respeita ao conteúdo energético, apesar de serem provenientes de diversas fontes, e apresentarem características distintas. Por outro lado, quando se faz uma comparação dos combustíveis fósseis com a biomassa, verifica-se que os primeiros têm um poder calorífico mais elevado, no intervalo de 20-30 MJ/kg (Saião, 2009).

O poder calorífico, e portanto, o conteúdo energético da biomassa, varia com a percentagem de humidade desta. Estas duas variáveis são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o teor em humidade, menor será o poder calorífico (ver figura 1.1). O PCI é também influenciado pelo conteúdo de carbono, hidrogénio e oxigénio, ou seja, aumenta com o aumento do conteúdo de carbono e hidrogénio, e diminui com o aumento do conteúdo de oxigénio, ou seja, a biomassa tem um poder calorífico menor devido ao seu elevado grau de oxidação. Os elevados teores de humidade na biomassa, também poderão aumentar a degradação biológica, contudo, diminuir a durabilidade dos equipamentos das instalações de combustão, causando corrosão nestes equipamentos (Jenkins *et al.*, 1998; Saião, 2009)

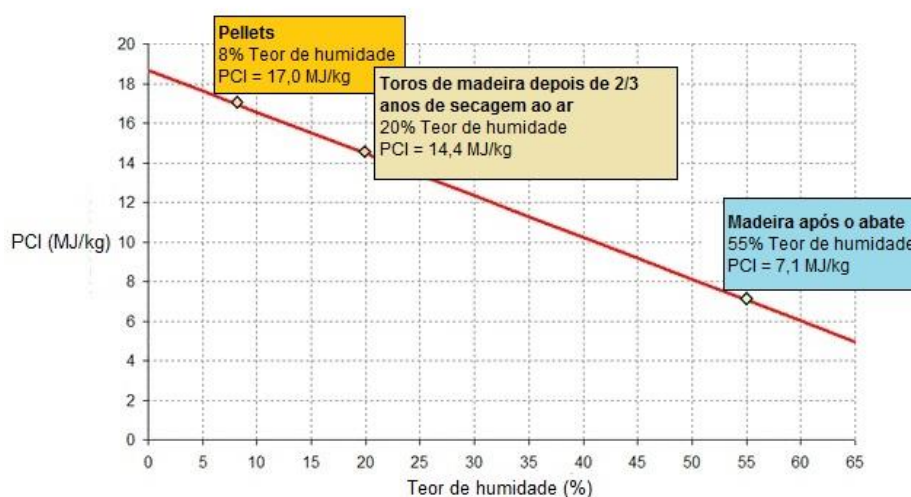


Figura 1.1: Relação entre o PCI e o teor de humidade (EUBIA)

1.2.5 DENSIDADE A GRANEL

A densidade a granel é uma característica importante da biomassa, uma vez que vai determinar os custos de transporte e armazenamento (McKendry, 2002a). Conjuntamente com o poder calorífico, a densidade a granel determina a densidade energética, que se entende como a energia máxima disponível por unidade de volume de biomassa (Quaak *et al.*, 1999).

Esta energia máxima disponível é muito importante para que a biomassa possa competir com outras fontes de energia, ou seja, quanto maior esta for, mais fiável se torna a biomassa em termos de rendimento energético. No entanto, a preparação dos materiais para que se atinjam densificações adequadas (mais de 600 kg/m³), tem custos elevados (Ryu *et al.*, 2006).

1.3 CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

O desenvolvimento do comércio da biomassa depende da sua qualidade, portanto, a caracterização da biomassa é um passo chave para a escolha do tipo de biomassa a utilizar para valorização energética, dependendo do tipo de utilização que se pretende dar.

No que diz respeito a sistemas específicos que utilizam biomassa para fins energéticos, é fundamental que sejam conhecidas as propriedades físicas e químicas do biocombustível, bem como o seu conteúdo energético e as características cinéticas de reação. Mas cada caso é um caso, e portanto existe a necessidade de um estudo específico para cada aplicação ou tipo de biomassa, devido à grande variedade de aplicações e espécies (Davison, 2012).

A caracterização permite então uma compreensão mais aprofundada da biomassa, o que leva à gestão de matérias-primas melhoradas, sejam elas de origem natural ou geneticamente modificadas, com vista a uma melhor conversão energética. Permite também prever o impacto da biomassa em processos de conversão posteriores, quando sujeita a pré-tratamento, permitindo desta forma selecionar uma matéria-prima de qualidade e fazer a otimização dos processos (Davison, 2012).

A caracterização da biomassa é feita através de uma série de análises experimentais que permitem saber as suas composições imediata, elementar, de matéria orgânica e de matéria inorgânica. Para as análises das referidas composições existem normas (Anexo A) que contêm todas as explicações científicas e respetivos procedimentos. No entanto, para a preparação de amostras com vista à determinação da matéria orgânica e inorgânica, existem dois procedimentos. O primeiro é a lixiviação que consiste na recuperação de nutrientes e a melhoria das características da biomassa como combustível. O segundo é a digestão ácida que consiste na determinação analítica de alguns elementos, para conhecimento da biomassa como combustível.

1.3.1 LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação consiste na mistura de uma amostra sólida com um solvente, e no caso da biomassa tem a finalidade da recuperação de nutrientes e da melhoria das características da biomassa como combustível. Nesta mistura, os constituintes minerais da amostra (com diferentes solubilidades) por contacto com esse solvente, vão ser libertados para a fase aquosa, dependendo da solubilidade do composto. A solubilidade destes compostos depende do tipo de ligação (ex: metálicas, covalentes, iónicas, etc.) existente entre eles (Oliveira *et al.*, 2009).

A lixiviação pode ser feita com água ou com recurso a uma solução ácida. A primeira permite a remoção de metais alcalinos, alcalino-terrosos e a redução significativa da quantidade de cinza formada, evitando a formação de aglomerados, dependendo do tipo de combustível (Jenkins *et al.*, 2003). A segunda é usada como técnica de pré-tratamento da biomassa, e sabe-se que a redução na quantidade de cinzas libertadas durante a combustão é muito maior do que com água (cerca de 70 a 90 %). A utilização de uma solução ácida, é mais vantajosa que a utilização de água, contudo apresenta desvantagens, das quais se podem destacar o maior custo dos reagentes e a dificuldade do tratamento do efluente líquido gerado (Jenkins *et al.*, 1996; Jenkins *et al.*, 2003).

Outra finalidade da lixiviação utilizando água como solvente, é a remoção de elementos prejudiciais na biomassa, como é o caso de alguns metais alcalinos e cloretos, de maneira a reduzir a escória e a incrustação em fornos e outros sistemas de conversão térmica, em especial quando são usadas espécies de biomassa provenientes de culturas de gramíneas e herbáceas como combustível (Jenkins *et al.*, 2003).

Segundo Jenkins *et al.*, foram feitos testes de lixiviação em palha de arroz e palha de trigo e posteriormente analisada a sua composição em termos de cinzas, e verificou-se que o sódio, o potássio e o cloro foram facilmente removidos, e também que o teor de cinzas total foi reduzido em cerca de 10 % no caso da palha de arroz, e até 68 % no caso da palha de trigo (Jenkins *et al.*, 1996).

1.3.2 DIGESTÃO ÁCIDA

O conteúdo em elementos principais (Al, Si, K, Na, Ca, Mg, Fe, P, Ti) e menores (Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn) são parâmetros importantes para avaliar as propriedades químicas dos biocombustíveis sólidos. Os elementos principais têm grande relevância no que diz respeito à fusão das cinzas, ao depósito das mesmas, à formação de escórias e à corrosão dos equipamentos de combustão. Em contrapartida, os elementos menores têm especial importância em termos de emissões de partículas e de avaliação do impacto ambiental das cinzas produzidas e da sua utilização (Bärnthaler *et al.*).

A digestão ácida destina-se à determinação destes elementos, através da obtenção de amostras acidificadas (com ácido nítrico), que posteriormente são filtradas e analisadas de forma a determinar os elementos dissolvidos. Para isso é feita uma digestão a quente em meio ácido, que tem como objetivo eliminar a matéria orgânica, ficando apenas presente a matéria inorgânica, contudo, a segunda pode ser eliminada também. No entanto, se a finalidade for obter elementos particulados, a biomassa é digerida sucessivamente com ácido nítrico e ácido clorídrico. A norma ISO 11885 dá a indicação que o procedimento de determinação de elementos totais pode apenas dissolver parcialmente alguns elementos como é o caso da Si, do Al, do Sn, do Ti e do Sb, portanto é necessário ter isso em consideração (EN ISO 11885:2009; Silva, 2009).

1.4 BIOCOMBUSTÍVEIS

1.4.1 BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE BIOMASSA

A biomassa utilizada para a produção de combustíveis depende do tipo de combustível que se pretende produzir. São considerados biocombustíveis, no âmbito do decreto-lei nº 62/2006, o bioetanol, o biodiesel, o biogás, o biometanol, o bioéster dimetílico, o bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico), o bio-MTBE (bioéter etil-ter-metílico), os biocombustíveis sintéticos, o biohidrogénio e o óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas. Tendo sido posteriormente criado o decreto-lei que transpõe para a Diretiva nº 2003/30/CE os mecanismos para promover a colocação no mercado e as suas quotas mínimas (Santos, 2008).

A conversão de fontes de biomassa de ecossistemas naturais em recursos energéticos podem levar a sérios problemas ambientais, porque apesar da biomassa natural ser uma fonte de energia renovável, o combustível de biomassa ainda é um recurso energético “renovável incompleto”, quando se considera a avaliação do ciclo de vida completo (Vassilev *et al.*, 2012).

O combustível gasoso derivado de biomassa, é um combustível composto por CH₄ e CO₂, podendo conter outros gases em pequena quantidade na sua composição, e pode ter diferentes proveniências. Consoante o tipo de substrato utilizado no processo de digestão

anaeróbia podem-se distinguir três tipos diferentes de unidades de produção de biogás: digestão de lamas de ETAR, aterros sanitários e digestão de resíduos agro-pecuários (Carvalho, 2010).

Para combustíveis líquidos (ex: biometanol e bioetanol), geralmente é utilizada biomassa obtida de plantações destinadas a esse fim, como é o caso de plantações de colza, girassol, soja, milho, entre outros. Contudo, estes também podem ser obtidos a partir do processamento de óleos usados (Carvalho, 2010).

Os combustíveis sólidos podem ser de dois tipos. Os que são utilizados diretamente no processo de combustão, e os que são processados de forma a obter combustíveis com características melhoradas, ao nível ambiental e energético. Os combustíveis que são utilizados diretamente são os resíduos agrícolas e florestais, lamas de indústrias e ETAR's após secagem, a madeira em bruto, entre outros. Os combustíveis sólidos com características melhoradas, são denominados de *pellets* e *briquettes* e são obtidos através do processamento de madeira, numa peletizadora, sendo necessário avaliar as características da madeira a utilizar, de forma a obter um combustível de qualidade (Carvalho, 2010).

No entanto, apesar de serem combustíveis alternativos e renováveis, os biocombustíveis não estão isentos de poluição, uma vez que resultam grandes quantidades de cinzas e escórias que podem conter compostos nocivos para a saúde e o ambiente, e também a emissão de poluentes atmosféricos.

1.4.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis apresentam algumas vantagens, sendo consideradas como principais as enumeradas a seguir: menor impacto ambiental, resultante da obtenção dos combustíveis a partir de plantas que reduzem a quantidade de dióxido de carbono emitido para atmosfera, já que as plantas absorvem carbono à medida que crescem, contrabalançando assim com o carbono libertado quando o combustível é queimado. No que diz respeito aos aspetos políticos, os biocombustíveis fazem com que os países se tornem mais independentes dos fornecedores de petróleo, não ficando sujeitos às variações de mercado, cuja previsão é que os preços possam subir cada vez mais. Os subprodutos obtidos no processo de fabricação dos biocombustíveis podem, quando adequadamente geridos, contribuir para a viabilidade económica da produção de biodiesel. Os resíduos para a produção de biocombustíveis podem ser líquidos ou sólidos, e possuem potencial para uso na indústria de alimentos, para a nutrição animal, e também para a indústria químico-farmacêutica. Existe uma grande variedade de plantas bioenergéticas como fonte de matéria-prima para os biocombustíveis. A produção destes apresenta também contribuição para gerar empregos no setor primário, o que é muito importante para o desenvolvimento social, principalmente nos países em desenvolvimento que têm grande potencial para a produção de biomassa. Outra vantagem é a diminuição da procura de petróleo em poços cada vez mais profundos, e consequente diminuição dos custos de exploração e utilização do petróleo. Destaca-se também a facilidade de aplicação dos biocombustíveis nos atuais motores diesel, uma vez que estes assim o permitem, e também uma integração de 10 a 15 % de bioetanol, mas foram já feitos estudos para motores que podem funcionar com 85–100 % de bioetanol (Santos, 2008).

Como desvantagens destacam-se apenas duas principais: o aumento dos custos dos bens alimentares, devido à procura de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, e o aumento das áreas de produção, uma vez que a produção de biocombustíveis implica a ocupação parcial das áreas atualmente utilizadas para as culturas alimentares e florestas (Santos, 2008).

“É portanto necessário ponderar estas vantagens e desvantagens, de forma a encontrar o equilíbrio entre alimentar carros ou alimentar pessoas, para que estas não percam para

aqueles que podem guiar, que são mais ricos do que os que correm o risco de morrer à fome” (Santos, 2008).

1.4.3 *BIOCOMBUSTÍVEIS SÓLIDOS*

Como biocombustível sólido apresenta-se toda a biomassa sólida que pode ser convertida diretamente em energia, pelo processo de pirólise, que se realiza na ausência de oxigénio a elevadas temperaturas, onde é originada uma mistura de gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono), líquidos (óleos vegetais) e sólidos (carvão vegetal). Pelo processo de gasificação, que é muito semelhante ao processo de pirólise, do qual resulta um gás inflamável. Pelo processo de combustão, no qual a queima da biomassa é feita a altas temperaturas na presença de oxigénio, produzindo vapor a alta pressão que é utilizado em caldeiras ou para movimentar turbinas. Por fim, o processo de co-combustão, caracteriza-se pela substituição de parte do carvão mineral utilizado nas centrais termoelétricas, por biomassa, o que permite uma redução significativa da emissão de poluentes (Santos, 2008).

O carvão resultante do processo de pirólise, e a madeira propriamente dita, podem ainda ser utilizados para combustão direta, destinada à produção de calor residencial. Outro tipo de combustíveis sólidos obtidos a partir da biomassa e que se destinam à produção de calor residencial e industrial são os *pellets* e *briquettes*, cujo processo de produção e utilização vai ser abordado mais à frente (Santos, 2008).

1.5 **TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA**

O pré-tratamento da biomassa tem uma influência significativa sobre o desempenho das cadeias bioenergéticas, especialmente em termos de logística. As tecnologias de peletização e torrefação podem converter a biomassa num portador de energia densa que facilita o transporte e manuseio. E o destorroamento, pela redução de tamanho da biomassa a estilha, torna estes processos também mais atrativos.

1.5.1 *DESTROÇAMENTO*

O destorroamento da biomassa é uma fase da transformação física que consiste na redução de tamanho, obtendo desta forma diferentes granulometrias. A estilha obtida tem um tamanho que facilita o manuseio, a armazenagem, o transporte e a eficiência dos restantes tratamentos da biomassa. A operação de destorroamento pode ser feita por destroçadores móveis que são colocados em tratores e acionados por estes, destroçadores com auto propulsão e por fim, destroçadores fixos ou semi-fixos (Centro da Biomassa para a Energia, 2008).

No entanto, e apesar das suas grandes vantagens, existem algumas desvantagens nomeadamente no que diz respeito à presença de corpos metálicos e de partículas minerais na biomassa, e também de componentes verdes dos arbustos, que causam danos e abrasão nos destroçadores e originam obstruções e paragens no funcionamento destas máquinas, respetivamente. Estas situações fazem com que seja necessário um aumento dos custos de manutenção dos equipamentos. Outro fator a realçar é que o processo de destorroamento da biomassa leva a uma maior perda de humidade, uma vez que os tecidos vegetais se encontram mais danificados e expostos às condições atmosféricas (Centro da Biomassa para a Energia, 2008).

1.5.2 DENSIFICAÇÃO DA BIOMASSA

1.5.2.1 PELLETS E BRIQUETTES

Os *pellets* e os *briquettes* de madeira são usados para aquecimento e AQS (água quente solar) no mercado doméstico, energia térmica para a indústria, e energia elétrica (setor termoeletrico), como substituto do carvão (Magalhães, 2010; Pelletslar). Apresentam-se na forma de granulado cilíndrico, com diferentes dimensões.

Os *pellets* e *briquettes* para aquecimento são extremamente densos e devem ser fabricados com um baixo teor de humidade para favorecer a queima, aumentando assim a eficiência calorífica. A energia calorífica contida nos *pellets* para aquecimento é de aproximadamente 4,8 MWh/ton (Pelletslar).

Tabela 1.1: Características dos pellets vs briquettes (Adaptado de Saião, 2009)

Características	Pellets	Briquettes
Matéria-prima	Madeira triturada e seca ou resíduos agrícolas triturados e secos	
Forma	Cilíndrica – Ø 6 e 12 mm e Comprimento 4 a 5 vezes o Ø	Cilíndrica – Ø entre 80 e 90 mm ou Paralelepípedica – 150 x 70 x 60 mm
Estrutura	Firme, robusta	Relativamente quebradiça, frágil
Densidade	650 – 700 kg/m ³	650 e 1200 kg/m ³
Aspeto	Macio	Áspero
Transporte	Sacas	Unidades, paletes
Manuseamento	Uso manual ou automático	Utilização manual
Poder calorífico	16 - 17 MJ/kg	16 - 17 MJ/kg
Humidade	7 a 12%	7 a 12%
Cinzas	Máximo 0,5%	0,2%

Os sistemas de densificação destinam-se à produção de diversas partículas a partir da biomassa. Destes produtos podem destacar-se os *briquettes* (menor densidade e maior tamanho) ou os *pellets*. No entanto, esta densidade varia entre 600 kg/m³ a 1500 kg/m³, de

acordo com o equipamento utilizado para a compactação, com o material e com o tipo de biomassa utilizada (Saião, 2009). A densificação é uma opção interessante para melhorar as propriedades da biomassa de forma a obter mais uniformidade. Quando é realizada por meio de peletização é considerada uma tecnologia comprovada para melhorar as propriedades de biomassa com vista à sua conversão em calor e energia (Stelt *et al.*, 2011). Contudo, para obtenção de *pellets* de elevada qualidade e bom rendimento é necessária uma combinação de diferentes tipos de madeira com elevado poder calorífico, sem a adição de qualquer outro componente como por exemplo a “cola”. Estes são geralmente produzidos a partir de serradura de madeira, que ao longo do processo de peletização é refinada, seca, e por fim comprimida (Figura 1.2). Os materiais utilizados na produção destes combustíveis são serradura fresca, de primeira transformação, proveniente de serrações locais. Não deve ser utilizada serradura de *pellets* usados, desperdícios de madeira fabricada, serradura de carpintarias, uma vez que podem estar contaminadas com produtos químicos (Pelletslar).

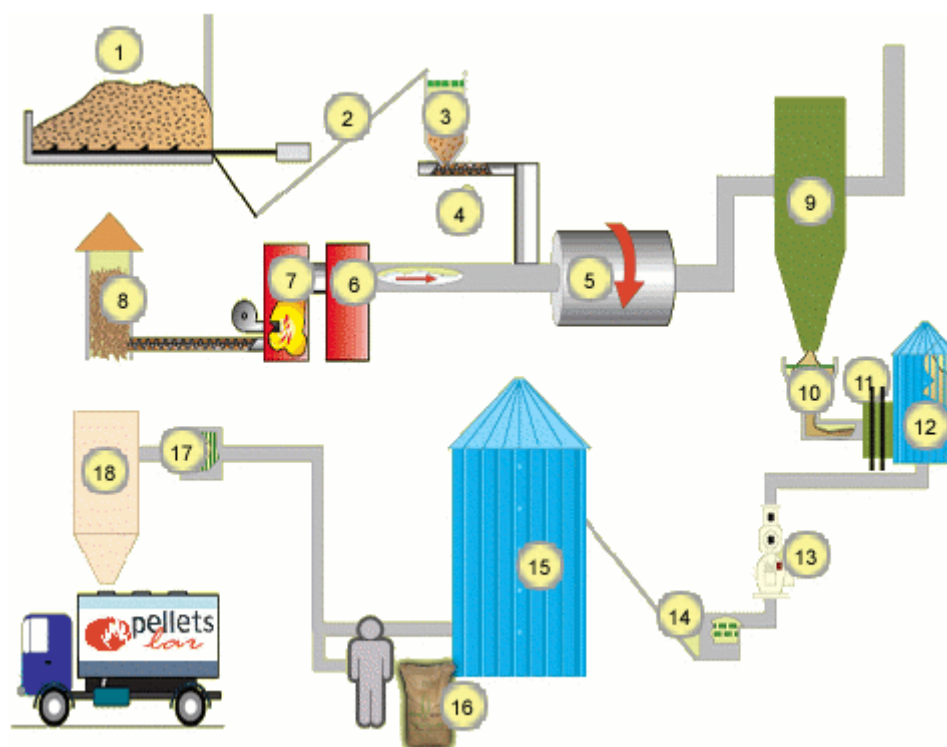


Figura 1.2: Processo de produção de *pellets* (Pelletslar)

Legenda:

- | | |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1. Depósito de receção de serrim | 10. Limpeza secundária |
| 2. Tapete de transporte | 11. Triturador afinador |
| 3. Limpeza primária | 12. Stock de serrim pronto |
| 4. Parafuso de regulação | 13. Prensas granuladoras |
| 5. Tambor secador | 14. Arrefecedores |
| 6. Tratamento do efluente gasoso | 15. Silo granulado |
| 7. Gerador de ar quente | 16. Aspirador de ensacamento |
| 8. Silo de serradura combustível | 17. Limpeza |
| 9. Separador ciclónico de vapor | 18. Silo de carga |

1.5.2.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PELLETS E BRIQUETTES, RELATIVAMENTE À BIOMASSA LENHOSA

A principal vantagem dos combustíveis densificados é a sua conveniência, uma vez que ao possuírem dimensões uniformes, são facilmente empilhados contribuindo para o seu correto armazenamento e manuseamento (Saião, 2009).

No entanto, existem outras vantagens, tais como serem o combustível sólido mais limpo, já que têm emissões muito reduzidas durante a sua conversão energética. A sua combustão é muito mais eficiente e liberta muito menos fumo que a lenha normal, devido às humidades reduzidas. Uma tonelada de *pellets* para aquecimento, produz sensivelmente a mesma energia que uma tonelada e meia de madeira (Pelletslar).

1.5.3 TRATAMENTO POR TORREFAÇÃO

A torrefação é um processo de tratamento de biomassa com desenvolvimentos recentes, que permite um aumento considerável no poder calorífico volúmico da biomassa, ou seja, dá-se uma redução do volume em cerca de 30 % mantendo cerca de 90% da sua energia. Para além das vantagens energéticas, a biomassa torrificada torna-se facilmente destroçável. Neste intervalo de temperaturas a biomassa tende a perder a sua força, por quebra das ligações da hemicelulose, e perda de estrutura fibrosa, por despolimerização parcial da celulose. Isto leva no entanto a um aumento do teor de lenhina (Colophon, 2005; Kaliyan *et al.*, 2009)

Contudo, o tempo durante o qual se pode armazenar a biomassa lenhosa torrificada sem que exista biodegradação é um fator limitante, já que este tipo de biomassa tem geralmente características higroscópicas. Além disso, a sua utilização não permite a obtenção das eficiências desejadas, porque após a torrefação o teor de humidade é substancialmente reduzido e existe a evaporação dos voláteis de baixo peso molecular (Chen & Kuo, 2010).

1.5.3.1 PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A torrefação é um método operacional para a conversão térmica de biomassa à temperatura de 200/300 °C, sob condições atmosféricas controladas (em atmosfera de azoto), e na ausência de oxigénio (Stelt *et al.*, 2011), que serve para melhorar as propriedades da biomassa lenho-celulósica, obtendo assim uma melhor qualidade, biocombustíveis mais atraentes, e aumentando também as suas características de moagem (Uslu *et al.*, 2008). O princípio fundamental da torrefação de um ponto de vista químico é a remoção de oxigénio, resultando um produto final sólido, no qual a biomassa torrificada tem uma menor relação O/C (oxigénio/carbono) em comparação com a biomassa original (Stelt *et al.*, 2011; Van Essendelft *et al.*, 2013).

O processo de torrefação pode ser subdividido em quatro fases: a evaporação da humidade, a decomposição de hemicelulose, a decomposição da lenhina e a decomposição da celulose, sendo baseado na reatividade de um dos três componentes principais da biomassa: a hemicelulose. A desvolatilização é o grande passo em qualquer processo de conversão termoquímica envolvendo biomassa, uma vez que estes materiais contêm cerca de 80 % de frações voláteis e 20 % de resíduos carbonáceos sólidos, isto é, cinzas e carbonizado (Stelt *et al.*, 2011).

A torrefação aplicada à biomassa para produção de combustíveis sólidos é um processo relativamente recente (Stelt *et al.*, 2011). No entanto, é uma tecnologia promissora uma vez

que tem uma elevada eficiência em termos de processo (94 %), em comparação com a peletização (84 %) e com a pirólise (64 %) (Uslu *et al.*, 2008).

Este processo é usado como pré-tratamento para posterior utilização das técnicas de conversão de biomassa, tais como gaseificação e co-combustão. O tratamento térmico não só destrói a estrutura fibrosa e a tenacidade da biomassa, como também tem a capacidade de aumentar o poder calorífico. Isto é, a biomassa ao perder oxigénio e hidrogénio, fica sujeita a mudanças nas propriedades do carbono, e deste modo, o poder calorífico inferior (PCI) é influenciado e o produto torna-se mais denso em termos de energia (Stelt *et al.*, 2011, Van Essendelft *et al.*, 2013).

Para além destas vantagens, a biomassa após torrefação tem mais características hidrofóbicas que tornam o armazenamento de biomassa torreficada mais atraente do que o da não torreficada, devido ao comportamento de decomposição. Durante o processo, a biomassa parcialmente desvolatilizada leva a uma diminuição em massa, mas o conteúdo inicial de energia da biomassa torreficada é preservado no produto sólido, fazendo com que a densidade de energia da biomassa se torne maior do que a da biomassa original, o que a torna mais atrativa em termos de transporte (Uslu *et al.*, 2008; Van Essendelft *et al.*, 2013).

A biomassa torreficada é um produto poroso, de densidade baixa, e portanto frágil, o que faz com que seja relativamente fácil de moer. No entanto, a diminuição da força mecânica e aumento da formação de pó, além de baixa densidade volúmica, tornam a densificação ainda mais desejável. A densidade de massa, da biomassa torreficada em *pellets* é cerca de 22 MJ/kg, enquanto que a densidade de energia atinge até 18 GJ/m³ (Uslu *et al.*, 2008).

Os balanços, mássico e de energia típicos para a torrefação de biomassa lenhosa são: 70 % da massa é retida como um produto sólido, que contém 90 % do teor inicial de energia. Os outros 30 % da massa são convertidos em gás de torrefação, que contém apenas 10 % da energia da biomassa. Através da torrefação pode ser atingida uma densificação de energia com um fator de 1,3 (Stelt *et al.*, 2011).

1.5.3.2 DENSIFICAÇÃO DE BIOMASSA TORREFICADA

Como referido acima, a biomassa torreficada é um produto poroso, de baixa densidade e é frágil, o que faz com que seja relativamente fácil de moer e portanto, torna a sua densificação um processo vantajoso. Mas as vantagens não ficam por aqui, destacam-se também a diminuição da força mecânica, o aumento da formação de pó e a baixa densidade (Uslu *et al.*, 2008).

A densidade dos *pellets* de biomassa torreficada é de cerca de 22 MJ/kg, ao passo que a densidade de energia atinge até 18 GJ/m³. Embora esta densidade energética seja menor do que a do carvão (20,4 GJ/m³), é 20 % mais elevada do que a dos aglomerados de madeira comerciais. Assim, em combinação com a torrefação, a peletização oferece vantagens significativas quando é considerada a logística da biomassa. A pressão necessária para a densificação e o consumo de energia podem também ser reduzidos, em comparação com a peletização de biomassa normal. A torrefação pode ainda reduzir o consumo de energia necessária para a redução do tamanho até 70-90 % em comparação com a biomassa normal, podendo ser usado um tipo simples de redução de tamanho, tais como moinhos de corte e trituradores, em vez dos tradicionais moinhos de martelos usados no processo de peletização da biomassa (Uslu *et al.*, 2008).

1.5.3.3 VANTAGENS DA TORREFAÇÃO

A remoção de oxigénio é uma das principais vantagens do processo de torrefação. Outra vantagem é o aumento da densidade energética, pois à medida que a densidade de energia da

madeira torrificada aumenta, são permitidas maiores distâncias de transporte. A biomassa torrificada possui também uniformidade na qualidade do produto. Está provado que a madeira torrificada tem uma taxa de combustão mais elevada e produz menos fumo do que a madeira normal. Também se verificou em estudos realizados, que os *briquettes* torificados apresentam características hidrófobas. E por fim, a torrefação é uma tecnologia que melhora a moabilidade dos recursos de biomassa, uma vez que a biomassa propriamente dita, é difícil de moer devido à sua estrutura tenaz e fibrosa (Stelt *et al.*, 2011).

1.5.3.4 PRODUTOS DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

Como produtos do processo de torrefação, tem-se:

- Um produto sólido torificado, cujo rendimento diminui com a temperatura e o tempo de residência;
- Matéria volátil condensável (ácido acético e água), resultante da decomposição de hemicelulose;
- Matéria volátil não condensável (dióxido de carbono e monóxido de carbono) e outros gases (Stelt *et al.*, 2011).

1.6 CONVERSÃO ENERGÉTICA DA BIOMASSA

Como já foi referido anteriormente, as tecnologias de conversão termoquímica são responsáveis pela transformação da energia química contida na biomassa em calor, o qual pode posteriormente ser utilizado em diversos processos. Os processos de conversão energética da biomassa mais utilizados são a pirólise, a gasificação e a combustão, sendo a combustão o processo mais comum em centrais termoelétricas, na incineração de RSU e no ambiente residencial.

1.6.1 PIRÓLISE

A pirólise é a degradação térmica da biomassa na ausência de oxigénio, o que torna a sua reação redutora, já que não possui o oxidante. Este processo depende da taxa de aquecimento para a volatilização e do grau de decomposição da matéria orgânica (celulose, hemicelulose e lenhina) (Deng *et al.*, 2013; Rosillo-Calle *et al.*, 2007; Van Loo *et al.*, 2003).

Os produtos resultantes deste processo são o carbonizado, o alcatrão e gases de baixo peso molecular como o CO, o CO₂, o H₂, o CH₄, e o C₂H₆. No entanto, estes produtos podem ainda ser valorizados:

- O carvão pode ser utilizado como carvão ativado;
- O gás formado no processo pode ser usado na produção de energia elétrica e térmica ou sintetizado para produção de metanol ou amónia;

O alcatrão pode ser aproveitado para a produção de combustíveis de alta qualidade, que podem depois ser aplicados em motores de combustão, ou produção de energia através da sua queima direta em caldeiras (Deng *et al.*, 2013; Rosillo-Calle *et al.*, 2007; Van Loo *et al.*, 2002; Van Loo *et al.*, 2003).

1.6.2 GASIFICAÇÃO

A gasificação consiste na conversão termoquímica da biomassa, com uma quantidade de agente oxidante inferior às necessidades estequiométricas, dando origem a combustíveis gasosos, que posteriormente podem ser processados para produção de gás de síntese.

O gás de síntese é constituído por H_2 e CO . No entanto, o gás produzido na gasificação contém para além destes, CO_2 , H_2O , CH_4 e outros hidrocarbonetos leves e pesados, dependendo do agente oxidante e do combustível utilizado (Van Loo *et al.*, 2003). Estes produtos da gasificação podem também ser valorizados, à semelhança do que acontece na pirólise:

- O gás de síntese pode ser valorizado para produção de metanol, utilização em motores diesel ou para produção de energia em turbinas a gás, ou através da combustão em caldeiras e posterior produção de água quente ou vapor de água (Van Loo *et al.*, 2003).

A gasificação apresenta benefícios em relação à combustão completa, já que permite o aumento da eficiência das centrais em valores superiores a 40 %, e pode ser efetuada tanto em caldeiras como em turbinas a gás. Contudo, apesar da redução dos custos relacionados com a logística, esta tecnologia é muito cara e exige pessoal técnico qualificado para as operações de manuseamento, operacionalização e manutenção dos equipamentos (Rosillo-Calle *et al.*, 2007).

1.6.3 COMBUSTÃO

Como já foi referido anteriormente, existem vários tipos de biomassa que podem ser aplicados no processo de combustão. Estes biocombustíveis sólidos, podem ser herbáceas, arbustos e gramíneas (com características de madeira), materiais lenhosos, lamas de ETAR's secas, resíduos sólidos urbanos, resíduos de madeira, etc. No entanto, os materiais lenhosos e herbáceos semelhantes, são os mais utilizados nos setores residencial, comercial e industrial. O conceito de biomassa lenhosa, ou madeira, está associado a troncos e ramos de árvores recolhidos da floresta, bem como resíduos florestais, resíduos lenhosos produzidos em serralharias e outras indústrias que utilizem madeira (ex: pasta de papel), e resíduos de madeira usada. Já os arbustos e gramíneas, implicam plantas como canas, tojo e giesta, que serão estudadas neste trabalho (White, 2010).

De acordo com as políticas para as alterações climáticas, estes tipos de biomassa têm sido utilizados principalmente para: a produção de calor e eletricidade uma vez que estes processos geram um mínimo de poluição com aproveitamento de energia, mas o rendimento do processo é severamente afetado pela qualidade do combustível. Contudo, a biomassa lenhosa pode também ser usada para criar produtos químicos que não estão diretamente ligados à bioenergia. Outra utilização dada à madeira é a sua queima direta para produção de calor nos setores residencial e comercial, por ser um recurso barato e de fácil obtenção. No entanto, a expectativa atual é que a biomassa lenhosa é cada vez mais um foco independente, e é usada para processos onde pelo menos uma parte da biomassa é obtida diretamente de recursos naturais, com o objetivo de geração de bioenergia (Deng *et al.*, 2013; White, 2010).

Os materiais lenhosos têm sido usados para produzir eletricidade e calor de forma independente, e em sistemas para produção combinada de calor e energia, também chamados de sistemas de co-geração. A utilização de biomassa lenhosa unicamente para produção de calor é frequente na Europa, onde as centrais produzem calor e água quente que é distribuído através de tubos para aquecimento das regiões envolventes. A produção de calor em pequena escala a partir de centrais a biomassa lenhosa é mais evidente nos Estados Unidos, e é utilizada para fornecer calor para secagem e corte de madeira em serralharias e, mais recentemente, para a produção de calor nas escolas. A primeira operação depende de

resíduos de moagem e lascas de madeira sujas, enquanto que a segunda depende de resíduos de moagem ou troncos de madeira colhida como parte de operações de risco de redução de combustível (Deng *et al.*, 2013; White, 2010).

1.7 IMPACTES AMBIENTAIS DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA

Da combustão da biomassa resultam sempre três produtos principais: cinzas e escórias e um conjunto de gases. Alguns poluentes atmosféricos podem ser removidos se houver um bom controlo do processo, sendo que os gases poluentes variam de acordo com o tipo de combustão:

- Incompleta: resultam monóxido de carbono (CO), carbono (C), hidrocarbonetos, compostos de alcatrão (CmHn) e partículas não queimadas.
- Completa: óxidos de azoto (NOx) e monóxido de carbono residual (CO) (Bartels *et al.*, 2008; Portal das Energias Renováveis).

1.7.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

No que diz respeito ao CO₂, se a biomassa for cultivada de forma sustentável, a sua produção e aplicação não produzem um valor líquido de CO₂ na atmosfera, ou seja, o CO₂ libertado pela aplicação da biomassa é capturado na fonte de biomassa durante a fotossíntese, sendo extraído a partir da atmosfera, o que significa que existe um ciclo de carbono neutro (Figura 1.3) (Stelt *et al.*, 2011). No entanto, apesar dos biocombustíveis usados como fontes de energia renováveis não contribuírem para o efeito estufa devido à conversão de CO₂ neutro, a energia da biomassa pode não ser apenas de carbono neutro, mas também com algum efeito de captura e armazenamento de carbono extra, devido à fixação e imobilização de CO₂ nos resíduos de combustão (Vassilev *et al.*, in press 2012).

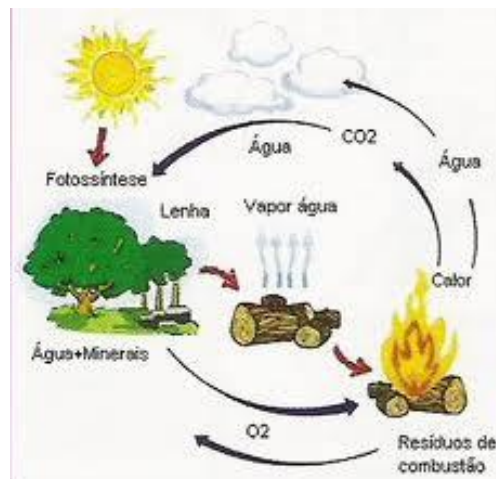


Figura 1.3: Ciclo do CO₂ (<http://www.presenteparahomem.com.br/ecologia-o-ciclo-do-carbono-na-atmosfera/>)

1.7.2 CINZAS DE BIOMASSA

As cinzas de biomassa podem ser de diversos tamanhos, sendo designadas como cinzas de fundo (ou escórias) e cinzas volantes. A fração mais fina (cinzas volantes (< 1µm)) está

enriquecida em cloretos alcalinos, sulfatos e alguns elementos vestigiais (ex: Pb e Zn) originados a partir de elementos volatilizados cujos núcleos formam novas partículas ou condensam em partículas já existentes durante o arrefecimento do gás de combustão. Por outro lado, a fração mais grosseira das cinzas ($> 1\mu\text{m}$) é composta por voláteis contendo elementos como Ca, Si, Mg, Al, Fe, Mn e P que se mantiveram nas fases sólidas e/ou líquidas durante o processo de combustão (Vassilev *et al.*, Part 1 - in press 2012).

1.7.2.1 COMPOSIÇÃO DAS CINZAS DE BIOMASSA

A composição das cinzas de biomassa depende de muitos fatores, dos quais se destacam o tipo de recursos de biomassa (tipo de biomassa, espécies de plantas ou parte das plantas, processos e condições de crescimento, idade das plantas, doses de fertilizantes e pesticidas utilizados, época de colheita, técnica de colheita, transporte, armazenamento, poluição, processamento, outros), o processo de combustão da biomassa (preparação de combustível, tecnologia de combustão e condições, recolha e equipamentos de limpeza) e o tipo de transporte e armazenamento (Vassilev *et al.*, Part 1 - in press 2012).

Os componentes presentes nas cinzas de biomassa são geralmente silicatos, óxidos e hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos, nitratos, vidro, outras fases inorgânicas, fases orgânicas e minerais orgânicos. No entanto, o seu componente mais evidente, devido à sua elevada riqueza nas cinzas, é a sílica (Vassilev *et al.*, Part 1 - in press 2012). Outro componente importante presente nas cinzas de biomassa é o seu teor de água na fração solúvel, podendo apresentar uma percentagem até 61 %, aumentando dramaticamente à medida que o pH diminui (13- 5) (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

Os elementos das cinzas de biomassa podem ser classificados em elementos maiores, menores e de traço, de acordo com as suas concentrações elementares, sendo que os elementos maiores ocupam uma percentagem superior a 1,0 %, os menores entre 0,1-1,0 %, e os elementos de traço inferior a 0,1 %. As fases maiores, menores, acessórias ou minerais identificadas nas cinzas de biomassa podem ter origem primária, secundária ou terciária no resíduo da combustão e são geradas a partir de fases naturais, antropogénicas ou de minerais presentes na biomassa desde a origem. Para distinguir o tipo de elementos nas cinzas de biomassa, é utilizado o fracionamento sequencial da biomassa (Vassilev *et al.*, Part 1 - in press 2012).

As cinzas de biomassa têm três ou quatro temperaturas de fusão características e mensuráveis porque a fusão das cinzas ocorre ao longo de uma ampla faixa de temperaturas. Segundo estudos realizados, o teor de cinzas determinado a 550-600 °C, e calculado em base seca para muitas variedades de biomassa situa-se no intervalo de 0,1-46 % (média de 6,8 %). Um estudo realizado por Vassilev *et. al.*, demonstra que a maior parte das cinzas de biomassa produzidas a 500 °C/2h tem um carácter altamente cristalino com ocorrência limitada de material inorgânico amorfo e material orgânico (Vassilev *et al.*, Part 1 - in press 2012).

Devido às altas temperaturas a que são produzidas, foi atribuído às cinzas de biomassa um nome específico: “cinzas de alta temperatura” (HTA). A composição química destas mostra variações extremamente grandes. Isto deve-se ao conteúdo altamente variável de matéria inorgânica, granel e diferentes classes genéticas de matéria inorgânica em vários tipos de biomassa. Por outro lado, deve-se aos valores médios dos seis óxidos mais abundantes, sendo a sua ordem decrescente de valores para os grupos e subgrupos específicos (Vassilev *et al.*, 2010).

Uma conclusão de alguns estudos é que as cinzas de biomassa não contêm metais tóxicos, como no caso das cinzas de carvão. No entanto, os resultados de estudos para as cinzas de biomassa são muito perturbadores, uma vez que foram detetadas concentrações (máximas) de elementos tais como: As (243 mg/L), Ba (0,37 %), Cd (657 mg/L), Cr (0,17 %), Cu (0,24 %), Hg

(7,3 mg/L), Mn (4,7 %), Mo (114 mg/L), Pb (5,0 %), Sb (264 mg/L), e Zn (16,4 %) (Vassilev *et al.*, 2010).

1.7.2.2 VANTAGENS TECNOLÓGICAS E PROBLEMAS

Existem várias vantagens tecnológicas das cinzas de biomassa, contudo aparecem alguns problemas também. Num primeiro parágrafo vão ser enumeradas as vantagens, e num segundo os problemas.

Previsão de composição da fase, ou seja, as cinzas fazem a elucidação preliminar do comportamento da matéria inorgânica, durante a combustão da biomassa. Desafios de co-combustão e co-gasificação, uma vez que o futuro da co-incineração de carvão com biomassa a grande escala representa uma opção a curto prazo, de baixo risco, tecnologicamente viável, eficaz e de baixo custo para a produção de energia com redução de resíduos sólidos e emissões de CO₂, cinzas, SO_x, NO_x, CH₄, Hg e outros oligoelementos, por isso, o resíduo de gasificação de carvão a partir de *pellets* de madeira pode ser usado industrialmente como adsorvente quando sujeito a um tipo de recuperação adequado. A combustão em leito fluidizado requer o uso adicional de quartzo, carbonatos ou alguns silicatos estáveis como material do leito, que podem estar presentes nas cinzas de biomassa. A “auto-limpeza de combustíveis” nas cinzas de biomassa, que consiste na captura e imobilização de alguns elementos voláteis em resíduos de combustão, por alguns constituintes originais da biomassa e os seus produtos recém-formados, uma vez que estes estão ativos durante a combustão (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

Contudo, as cinzas de biomassa apresentam diversos problemas, devido à sua composição. Estes problemas podem ser tecnológicos ou ambientais, contudo, em alguns casos estes ocorrem simultaneamente. Destes problemas destacam-se: incrustação, corrosão, escorificação, baixas temperaturas de fusão de cinzas, erosão e abrasão (devido à sílica) (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

1.7.2.3 RISCOS AMBIENTAIS E DE SAÚDE

Devido à sua composição, as cinzas de biomassa apresentam riscos para a saúde e para o ambiente. Alguns combustíveis e cinzas de biomassa são a base para sérias preocupações globais e locais relativamente à qualidade do ar, da água, do solo e das plantas, devido à contaminação durante a combustão da biomassa em grande escala. Os valores de pH das cinzas de biomassa variam entre 4,5-13,4, e as cinzas de biomassa lenhosa apresentam normalmente valores de pH mais elevados que os restantes tipos de biomassa. A volatilização das cinzas pode provocar danos ambientais, de acordo com o tipo de constituição das mesmas. Contudo, é possível fazer a retenção, captura e imobilização de alguns constituintes prejudiciais para o meio ambiente, tais como o CO₂, o Hg e o Br. Como o tamanho das partículas das cinzas volantes da biomassa varia entre 50 nm e 1-2 mm, faz com que este tipo de cinzas seja muito fino, leve e que a sua densidade varie entre 101-830 kg/m³ (média de 392 kg/m³), portanto, estas características aumentam os riscos para a saúde e segurança durante o transporte e manuseio das cinzas de biomassa devido à inalação de poeiras, sendo as menores partículas as que apresentam maior preocupação (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

Existem também preocupações sobre a aceitabilidade das cinzas de biomassa e cinzas de mistura de carvão/biomassa, nomeadamente no que diz respeito à sua disposição atual, porque estas podem conter altas concentrações de espécies inorgânicas (metais pesados, especialmente Cd e Zn), e espécies orgânicas de poluentes (dioxinas policloradas, furanos e

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), quando os níveis de carbonizados inqueimados são elevados (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

Perante qualquer destes riscos mencionados, as cinzas de biomassa necessitam de ser eliminadas por outros meios que não a deposição tradicional, por exemplo em aterros específicos. Por isso, existem requisitos regulamentares com critérios de aceitação dos resíduos para deposição em aterro (Diretiva do Conselho 1999/31/CE e Decisão do Conselho 2003/33/CE) com base no ensaio de lixiviação (EN 12457-2:2002 – “*Characterisation of waste – Leaching*”) (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

1.7.2.4 UTILIZAÇÃO DAS CINZAS DE BIOMASSA

As principais e potenciais aplicações de cinzas de biomassa são a correção do solo e adubação, a produção de materiais de construção e adsorventes, recuperação de componentes valiosos (carbonizados, solúveis em água, cenosferas (partículas de menor diâmetro) e plerosferas (partículas de maior diâmetro), frações pesadas, materiais magnéticos e elementos), a utilização multicomponente e, ocasionalmente, a síntese e produção de minerais, cerâmicos e outros materiais (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

No que diz respeito à correção do solo e adubação, as cinzas de biomassa apresentam diversas vantagens, uma vez que são uma fonte de elementos essenciais ao crescimento das plantas e também uma fonte de nutrientes. Servem também para correção do solo ao nível do pH, uma vez que apresentam pH alcalino, sendo ótimas para aplicação em solos ácidos.

A sua aplicação para produção de materiais de construção (principalmente cimento e concreto) oferece um enorme potencial de oportunidades de utilização para as cinzas de biomassa, uma vez que vai imobilizar todos os componentes, apesar de existirem algumas barreiras técnicas e comerciais. Uma outra aplicação das cinzas de biomassa resulta da sua capacidade de adsorção, e algumas delas (casca de arroz, bagaço, madeira, farinha de carne e ossos) têm até sido utilizadas ou testadas como novos e eficazes adsorventes para a remoção de elementos como Au, B, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn, e compostos como NH₃, NO_x, PO₄, SO_x, fenóis, tolueno, hidrocarbonetos aromáticos policlorados, ácidos húmicos, pesticidas, pigmentos (corantes), ácidos graxos, fosfolípidios e radionuclídeos, para emissões de gases e/ou de águas residuais (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

A recuperação de componentes de valor nas cinzas de biomassa pode ser feita a vários níveis, ou seja, recuperação ao nível da fração carbonizada que pode ser até 79 % (normalmente 1-20 %), da fração solúvel em água que pode ter um valor até 61 %, das frações cerâmicas de cenosferas (partículas de menor diâmetro) e plerosferas (partículas de maior diâmetro), que são produtos leves tipicamente encontrados em cinzas volantes, da fração magnética, da fração pesada e de elementos maiores, menores, de traço ou elementos multiconcentrados (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

A utilização multicomponente das cinzas de biomassa é outra aplicação que é, neste caso, necessária e inevitável, já que estas possuem uma composição complexa e heterogénea com vários componentes (Vassilev *et al.*, 2001). A finalidade da utilização de componentes múltiplos das cinzas de biomassa é a obtenção de uma multiplicidade de produtos sequenciais valiosos (ocasionalmente indesejáveis e perigosos) a partir de processos de separação física e química (Vassilev *et al.*, in press 2012). No entanto, esta utilização sem eliminação preliminar de alguns componentes é potencialmente perigosa e prejudicial para o meio ambiente (Vassilev *et al.*, 2001).

A síntese e produção de minerais, produtos cerâmicos e outros materiais é outra das aplicações de cinzas de biomassa. Estudos realizados mostram que algumas cinzas de biomassa (de casca de arroz, bagaço de cana, bagaço, casca de girassol, madeira e plantas),

têm potencial para a produção de cerâmica, esmaltes, materiais resistentes ao fogo, refratários, agregados leves, tijolos, blocos, placas de gesso, isoladores, produtos à base de sílica, fibras minerais, geopolímeros, mulite, silicatos de sódio, zeólitos e produtos farmacêuticos (Vassilev *et al.*, Part 2 - in press 2012).

1.8 OBJETIVOS DA TESE

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar as características de diferentes tipos de biomassa lenhosa, arbustos e gramíneas, suscetíveis de serem utilizados para valorização energética, nomeadamente para combustão. Para a concretização deste objetivo geral, definiram-se alguns objetivos específicos:

- Caracterização físico-química de vários tipos de biomassa lenhosa, arbustos e uma gramínea (cana comum);
- Aplicação do tratamento térmico de torrefação e respetiva caracterização físico-química das amostras torreficadas, para comparação com as amostras de biomassa não torreficadas;
- Caracterização físico-química de um carbonizado de madeira comercial, para comparação com as características da biomassa não carbonizada, e conhecimento das características do carvão comercializado;

Estes objetivos estão fundamentados numa revisão de trabalhos realizados e artigos científicos publicados sobre conversão energética de biomassa, combustão de biomassa, aplicação de cinzas de biomassa, caracterização física e química de biomassa, produção de pellets e processo de torrefação, apresentados na revisão bibliográfica realizada anteriormente a este ponto.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresenta-se a metodologia utilizada durante o trabalho experimental, sendo subdividido em três partes: recolha das amostras, preparação das amostras em laboratório, e métodos laboratoriais utilizados.

A recolha das amostras foi realizada no campo, e consiste na colheita dos vários tipos de biomassa lenhosa e herbácea a analisar. As amostras recolhidas foram o eucalipto e o pinheiro, por serem duas espécies muito usadas no processo de combustão em Portugal, já que são muito abundantes. Foram caracterizadas ainda outras duas espécies de biomassa lenhosa: castanheiro e carvalho, e dos tipos de arbustos: giesta e tojo, e uma gramínea: as canas comuns. Para além destas, foram analisadas três amostras de carbonizado de madeira comercial. Estas amostras necessitaram de tratamento físico de destroçamento e depois moagem, de forma a ficarem com uma granulometria próxima de 1 mm, para que fosse possível determinar os teores de cinzas, de voláteis, e fazer a extração de solúveis.

A preparação das amostras em laboratório baseia-se em todos os procedimentos usados para preparação da biomassa a utilizar, como: o destroçamento, a separação das diferentes componentes da biomassa (se for o caso), a separação por granulometrias, o armazenamento das amostras e a sua moagem para análises posteriores.

Por fim, os métodos utilizados referem-se aos procedimentos experimentais para determinação dos teores de humidade, cinzas, voláteis, carbono fixo, extração de solúveis, análise de elementos solúveis (Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio, Cloretos, CQO, Fósforo e Azoto) e ao processo de torrefação. Os protocolos experimentais usados nas diferentes análises encontram-se anexos à dissertação (Anexo A).

Estas análises permitiram caracterizar as amostras de biomassa recolhidas, para diferentes granulometrias (no caso do pinheiro e do eucalipto) e para os diferentes tipos de biomassa. Permitiram também a comparação entre as características de alguns tipos de biomassa (pinheiro destroçado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10mm, mistura de tronco com casca de eucalipto, giesta e troncos de canas) antes e após o processo de torrefação. O trabalho experimental decorreu desde o dia 14 de Novembro de 2012 até ao dia 25 de Julho de 2013, com a finalidade de avaliar qual o tipo de biomassa mais adequado para a combustão, peletização ou densificação, bem como a variação das suas características após o tratamento térmico por torrefação.

2.1 RECOLHA DAS AMOSTRAS

2.1.1 BIOMASSA LENHOSA

As amostras de carvalho foram recolhidas na serra de Montemuro, local onde são muito abundantes, e continham na sua composição troncos com casca e folhas. O tamanho dos troncos neste caso é variável, uma vez que os carvalhos eram relativamente recentes em termos de idade, e portanto, foram recolhidos troncos com vários diâmetros, por meio de corte manual com a ajuda de uma “podoa”. Foi feita ainda uma seleção de diâmetros dos troncos, e as análises estenderam-se a duas vertentes: amostras com troncos superiores a 2 cm de diâmetro e amostras com troncos inferiores a 2 cm (Figura 2.1 (a)).

As amostras de castanheiro foram recolhidas também na serra de Montemuro, zona na qual são abundantes, e continham na sua composição apenas troncos com casca, uma vez que na

altura da recolha (Janeiro) as folhas já tinham caído. Neste caso, e à semelhança do carvalho, o tamanho dos troncos é variável devido aos troncos serem de ramificações de castanheiros mais antigos. Para o corte foi utilizada uma “poda”, e foram cortadas as ramificações das podas. Portanto, foi feita também uma seleção de diâmetros dos troncos, e as análises estenderam-se a duas vertentes: amostras com troncos superiores a 2 cm de diâmetro e amostras com troncos inferiores a 2 cm (Figura 2.1 (b)).

As amostras de pinheiro foram recolhidas na zona de Aveiro e continham na sua composição troncos com casca e caruma. O tamanho dos troncos foi outra fonte de seleção, uma vez que o seu diâmetro é um fator determinante para a trituração, devido à gama de tamanhos que o destrojador é capaz de destroçar. Portanto, estes troncos tinham diâmetros relativamente pequenos, quando comparados com os pinheiros em estágios de maior desenvolvimento (Figura 2.1 (c)).

As amostras de eucalipto foram recolhidas também na zona de Aveiro e continham na sua composição troncos com casca e ramificações com folhas. O tamanho dos troncos foi também uma fonte de seleção, uma vez que o seu diâmetro é um fator determinante para a trituração, devido à gama de tamanhos que o destrojador é capaz de destroçar. Portanto, estes troncos tinham diâmetros relativamente pequenos, quando comparados com os eucaliptos em estágios de maior desenvolvimento (Figura 2.1 (d)).

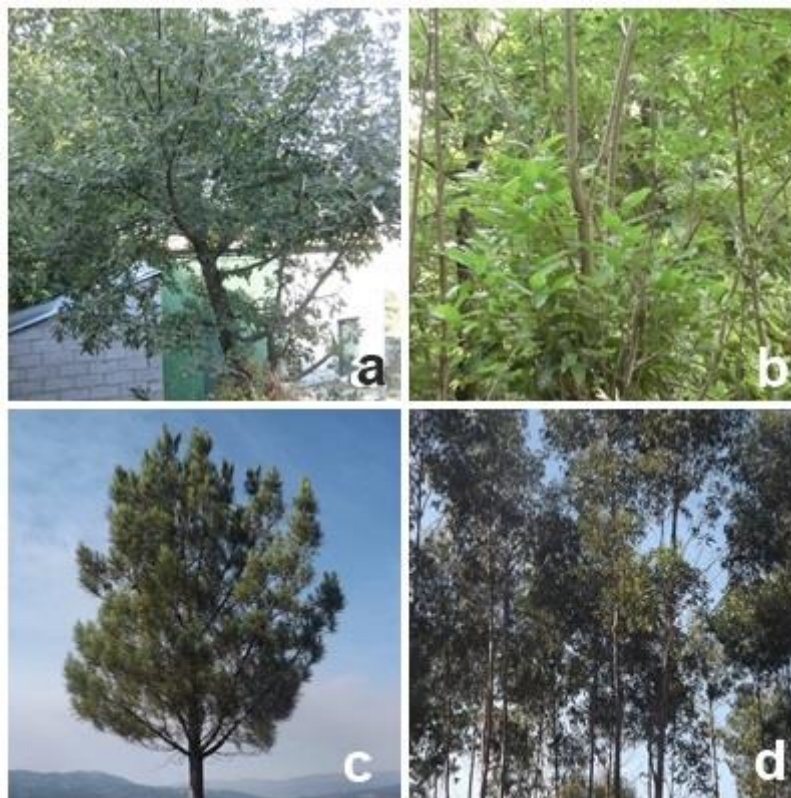


Figura 2.1: Tipos de biomassa lenhosa ((a) carvalho, (b) castanheiro, (c) pinheiro, (d) eucalipto).

2.1.2 CANAS, TOJO E Giesta

As amostras de canas foram recolhidas na zona de Aveiro, junto ao rio, o que explica a sua abundância. A recolha foi feita através do corte das canas pela sua parte inferior e em diversos

estágios de crescimento, de forma a obter uma amostra representativa. Para uma análise mais abrangente, foram ainda separados os troncos dos topos (Figura 2.2 (a)).

As amostras de tojo foram recolhidas também na zona de Aveiro. A recolha foi feita através de corte de ramificações de tojo de diferentes diâmetros, de maneira a obter uma amostra representativa deste arbusto, por fim, já em laboratório foi feita uma separação das ramificações com diâmetro superior a 5 mm, das ramificações com diâmetro inferior a 5 mm (Figura 2.2 (b)).

As amostras de giesta foram recolhidas na serra de Montemuro, zona na qual são abundantes, e cuja utilização dada a este arbusto é a combustão residencial, e a produção de fertilizante orgânico. A recolha foi feita através do corte manual de giestas pelo fundo do seu tronco, e recolheram-se amostras em diferentes estágios de crescimento, de forma a obter uma amostra representativa (Figura 2.2 (c)).



Figura 2.2: Tipos de arbustos e gramíneas ((a)canas, (b) tojo, (c) giesta).

2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO

2.2.1 DESTROÇADOR MECÂNICO

O destroçador mecânico tem duas zonas de alimentação, uma na parte lateral e outra na parte superior, como podemos ver na Figura 2.3. A primeira é utilizada para a trituração dos troncos de maior dimensão, e a segunda para trituração de troncos de tamanho menor e ramificações. As amostras destroçadas saem do destroçador por uma abertura na parte frontal deste.



Figura 2.3: Destroçador mecânico.

2.2.2 TRITURAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE CINZAS, VOLÁTEIS E SOLÚVEIS

A trituração das amostras foi efetuada em dois moinhos distintos. O primeiro, que veio a apresentar problemas técnicos, é um moinho que suporta diferentes tipos de crivos e mói uma maior quantidade de massa em cada moagem. O segundo moinho foi utilizado para a maioria das amostras, mói as amostras para partículas inferiores a 1 mm, no entanto, necessita de muito tempo para a realização da operação, visto ser um moinho de facas de pequeno porte e as moagens têm que ser feitas em períodos de 5 a 8 segundos, seguidas de paragens, para evitar o aquecimento excessivo do material.

2.2.3 EUCALIPTO

Após a recolha do eucalipto, foi efectuado o seu processamento com vista à caracterização das diferentes partes da planta. Separaram-se em primeiro lugar as folhas e seguidamente a casca do tronco, que depois de sujeitas a um processo de destroçamento manual (folhas e casca) e mecânico (tronco) deram origem a três amostras diferentes: folhas, tronco e casca (Figuras 2.4 a 2.6).



Figura 2.4: Folhas de eucalipto após processo de destroçamento manual.



Figura 2.5: Tronco de eucalipto após processo de destroçamento mecânico.



Figura 2.6: Casca de Eucalipto após processo de destroçamento manual.

Foi estimada a relação mássica entre a quantidade de casca e de madeira no tronco, para o eucalipto. Foi preparada também uma amostra na qual foi triturado tronco com casca (Figura 2.8), sendo esta amostra sujeita a uma separação granulométrica em crivos, com os seguintes tamanhos de malha quadrada: < 0,25 mm, 0,25-0,50 mm, 0,50-1,00 mm, 1,00-2,00 mm, 2,00-4,75 mm, 4,75-10,00 mm, > 10,00 mm (Figura 2.7), de forma a saber quais as percentagens granulométricas e relaciona-las com a qualidade das suas características.



Figura 2.7: Características das partículas de resíduos de abate de Eucalipto destroçado mecanicamente, e com partículas de tamanho inferior a 10 mm.



Figura 2.8: Tronco de eucalipto com casca, destroçado mecanicamente.

Depois destes procedimentos de preparação da biomassa, foi determinada a humidade destas amostras em primeiro lugar, de forma a não haver perdas de água pela secagem da biomassa ao ar. Estas amostras foram guardadas em sacos devidamente fechados para evitar ganhos de humidade, e posteriormente foram moídas para determinação dos restantes parâmetros.

A separação do tronco, casca e folhas, bem como a mistura de casca e tronco, são feitas para avaliar as diferenças entre as suas características de forma a otimizar o processo de combustão. Já a separação granulométrica é feita com vista à comparação entre o eucalipto e o pinheiro como combustíveis, através também da avaliação das suas características.

2.2.4 PINHEIRO

Após a recolha do pinheiro, foi efectuado o seu processamento, através do destroçamento mecânico. Seguidamente efectuou-se uma separação granulométrica em crivos, resultando numa seleção dos seguintes tamanhos de malha quadrada: < 0,25 mm, 0,25-0,50 mm, 0,50-1,00 mm, 1,00-2,00 mm, 2,00-4,75 mm, 4,75-10,00 mm, > 10,00 mm (Figura 2.9), de forma a saber quais as percentagens granulométricas e relaciona-las com as suas características.



Figura 2.9: Características das partículas de resíduos de abate de Pinheiro destrozado mecanicamente, e com partículas de tamanho inferior a 10 mm.

Depois destes procedimentos de preparação da biomassa, foi determinada a humidade das amostras, para que não houvessem perdas de humidade devido à secagem da biomassa ao ar. Após a determinação do teor de humidade, as amostras foram guardadas em sacos devidamente fechados, e foram posteriormente moídas para futuras análises.

A separação granulométrica é feita para que exista uma forma de comparação entre o eucalipto e o pinheiro como combustíveis, através da análise das características de ambas as espécies.

2.2.5 CARVALHO

Após a recolha do carvalho, foi efectuado o seu processamento com vista à caracterização das diferentes partes da planta. As amostras recolhidas passaram por um processo de triagem manual para separação dos troncos com diâmetros superior e inferior a 2 cm, e separação das folhas. De seguida realizou-se o descasque, separando assim a casca do tronco, sendo a casca destrozada de imediato por um processo de destroçamento manual. Os troncos foram também destrozados, mas estes foram submetidos ao processo de destroçamento mecânico (Figuras 2.10 a 2.12).

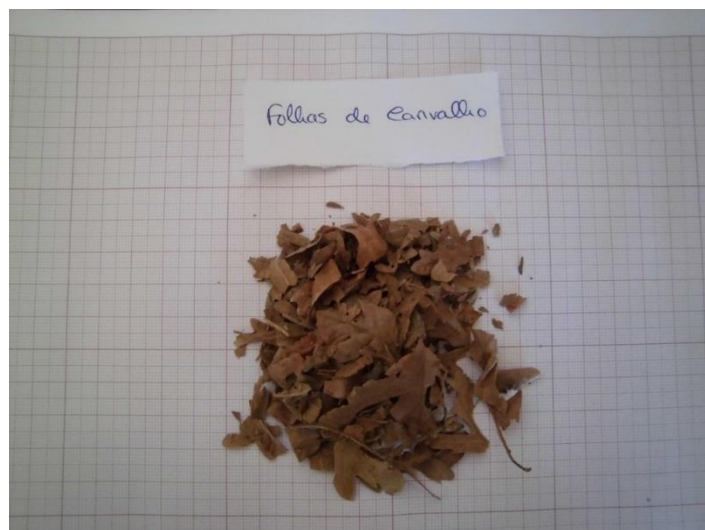


Figura 2.10: Folhas de carvalho após seleção e secagem.



Figura 2.11: Casca de carvalho resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.



Figura 2.12: Casca de carvalho resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.

Foi estimada a relação mássica entre a quantidade de casca e de tronco, para o carvalho. O processamento dos troncos foi mais complexo, visto ser impossível destroça-los no destroçador mecânico. Portanto, foram serrados em rodela finas e posteriormente destroçados num destroçador de aço. Para garantir a ausência de metais derivados do destroçamento e serragem, passou-se um íman na amostra, evitando desta forma interferências no processo de determinação de metais.

Estas amostras foram guardadas em sacos devidamente fechados e posteriormente foram moídas (Figuras 2.13 e 2.14) para determinação dos restantes elementos.

A separação dos troncos por tamanhos (diferentes diâmetros) serve para comparação entre características dos carvalhos com maior e menor diâmetro.

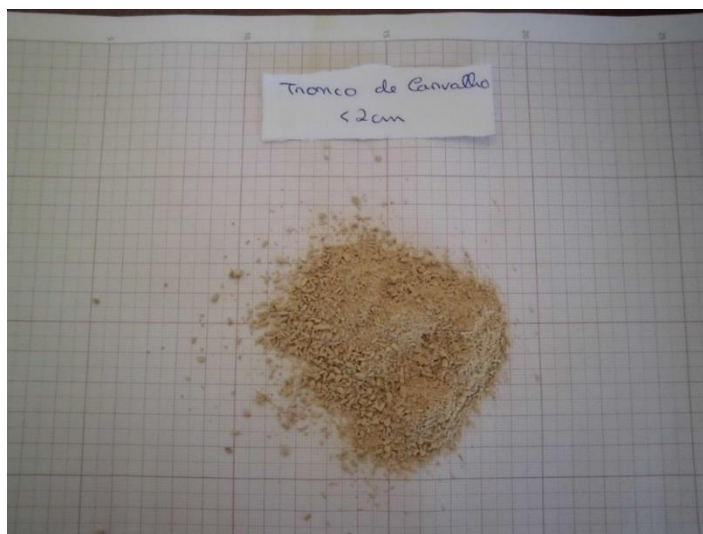


Figura 2.13: Tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm, destroçado mecanicamente.



Figura 2.14: Tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm, destroçado mecanicamente.

2.2.6 CASTANHEIRO

Após a recolha do castanheiro, foi efectuado o seu processamento com vista à caracterização das diferentes partes da planta. À semelhança do carvalho, fez-se uma triagem manual para separação dos troncos com diâmetros superior e inferior a 2 cm. Realizou-se

também o processo de descasque para a separação da casca do tronco, sendo a casca imediatamente sujeita ao processo de destroçamento manual (Figuras 2.15 e 2.16).



Figura 2.15: Casca de castanheiro resultante do descasque de troncos com diâmetro inferior a 2 cm.



Figura 2.16: Casca de castanheiro resultante do descasque de troncos com diâmetro superior a 2 cm.

Foi estimada a relação mássica entre a quantidade de casca e de madeira do tronco, para o castanheiro. Os troncos sofreram um processamento mais complexo, visto ser impossível destroça-los no destroçador mecânico, sendo portanto, serrados em rodela finas e posteriormente destroçados num destroçador de aço. Para garantir a ausência de metais derivados do destroçamento e serragem, passou-se um íman na amostra, evitando desta forma interferências no processo de determinação de metais.

Estas amostras foram guardadas em sacos devidamente fechados e posteriormente foram moídas (Figuras 2.17 e 2.18) para determinação dos restantes elementos.

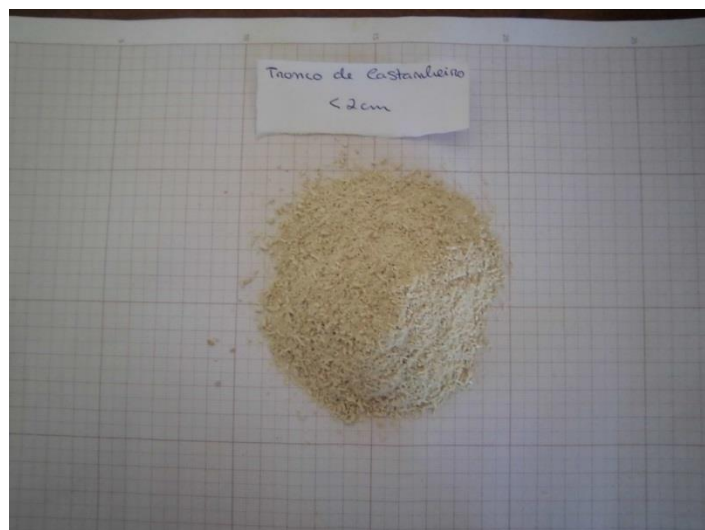


Figura 2.17: Tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, destroçado mecanicamente.

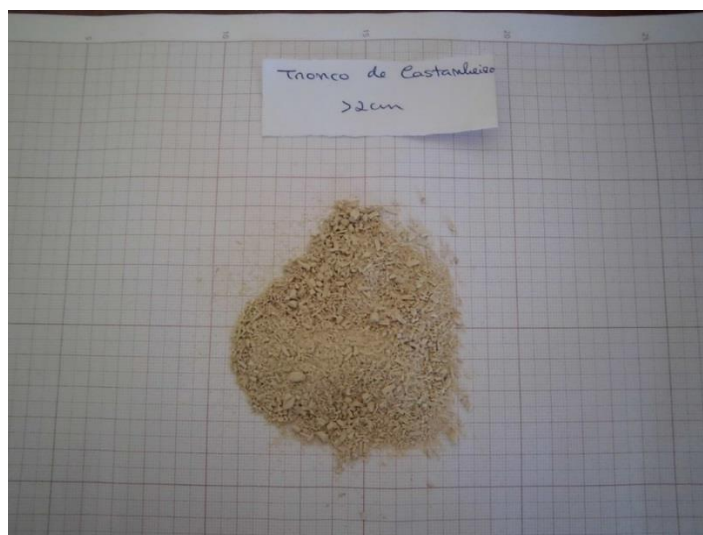


Figura 2.18: Tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, destroçado mecanicamente.

2.2.7 Giesta

As amostras de giesta foram destroçadas mecanicamente, e foi determinado de imediato o teor de humidade para evitar que houvessem perdas de água devido à secagem ao ar.

Para a determinação do teor de humidade e obtenção de uma amostra representativa para os restantes elementos, a giesta foi misturada manualmente após o destroçamento (Figura 2.19). Depois de determinado o teor de humidade, a amostra foi moída para determinação dos restantes elementos e armazenada em sacos devidamente fechados.



Figura 2.19: Giesta destrozada mecanicamente.

2.2.8 Tojo

As amostras de tojo apresentavam diâmetros muito variados. Portanto, realizou-se uma separação entre as ramificações com mais de 5 mm de diâmetro e as ramificações com menos de 5 mm de diâmetro, com o objetivo de comparar as suas propriedades. Depois desta seleção manual, efetuou-se o destroçamento, também manual, de uma amostra representativa e determinou-se o teor de humidade, para evitar perdas de humidade pela secagem ao ar (Figuras 2.20 e 2.21).

A restante amostra, foi destrozada mecanicamente e preparada para secagem ao ar, sendo necessário para a determinação de alguns elementos, secar amostra na estufa.



Figura 2.20: Tojo com diâmetro superior a 5 mm, destrozado mecanicamente.

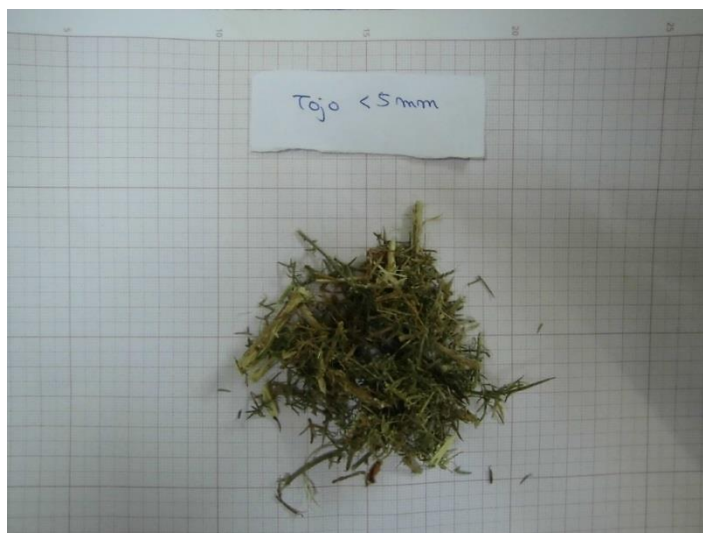


Figura 2.21: Tojo com diâmetro inferior a 5 mm, destroçado mecanicamente.

2.2.9 CANAS

As amostras de canas foram separadas no ato do corte das mesmas, sendo possível fazer dois tipos de abordagem a este tipo de biomassa, ou seja, analisar duas partes da planta: os troncos e os topos, para se obter uma comparação entre os mesmos. O destroçamento de ambas as partes da planta foi feito mecanicamente, sendo determinado de imediato o teor de humidade de uma amostra representativa, e a restante amostra foi seca ao ar ambiente (Figuras 2.22 e 2.23). Após a determinação do teor de humidade, moeram-se as amostras para posterior análise de outras propriedades. No entanto, foi ainda necessário secar mais amostra na estufa para a determinação de alguns elementos.



Figura 2.22: Topos de canas destroçados mecanicamente

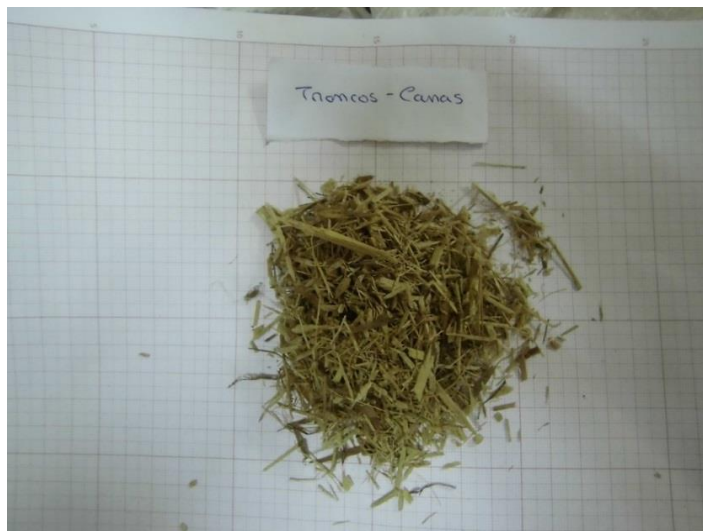


Figura 2.23: Troncos de canas destrosados mecanicamente.

2.2.10 AMOSTRAS DE CARBONIZADO DE MADEIRA COMERCIAL

As amostras de carbonizado de madeira comercial (Figura 2.24) foram analisadas à semelhança do que foi realizados para os tipos de biomassa, tendo em consideração que neste caso o material já estava na forma de partículas de pequena dimensão ($< 2\text{ mm}$).



Figura 2.24: Amostras de carbonizado de madeira comercial.

2.2.11 TORREFAÇÃO

As amostras sujeitas ao processo de torrefação passaram por um tratamento térmico em atmosfera de azoto, de acordo com o protocolo do Anexo A11, com o objetivo de melhorar as propriedades da biomassa como combustível. Para conduzir o processo de torrefação foi utilizada uma mufla com atmosfera de azoto, e foram utilizados três patamares de temperatura: i) um patamar a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a fase de secagem da biomassa, ii) um patamar a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a fase de início da torrefação, e iii) um patamar a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a torrefação propriamente dita.

Os patamares de temperatura praticados foram selecionados tendo em conta que a torrefação começa a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, e que a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ há menos libertação de voláteis e a madeira

torrificada obtém uma densidade maior. Abaixo de 240 °C dá-se uma decomposição significativa da hemicelulose, mas a lenhina e a celulose permanecem, contudo acima dos 270 °C ocorre a chamada “torrefação grave” que afeta a lenhina e a celulose e torna o processo desvantajoso, daí o uso do patamar a 250 °C para o processo. O tempo de torrefação utilizado foi de 30 minutos, que em conjunto com as restantes etapas de secagem e subida de temperatura, perfaz cerca de 1 hora. Esta duração é a escolhida, uma vez que a partir de 1 hora de processo, a biomassa começa a perder reatividade. Portanto, nestas condições é obtida uma maior quantidade de sólidos, e menor quantidade de matéria volátil.

2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

2.3.1 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade foi determinado segundo a norma “CEN/TS 14774-1:2004”. Prepararam-se três réplicas para cada amostra com pesos semelhantes entre elas. As réplicas, cada uma das quais entre 50 g e 150 g, foram colocadas na estufa a 105 °C, sendo pesadas ao fim de 2 horas, e depois ao fim de 1 hora, sendo finalmente deixadas 24 horas na estufa para garantir a sua secagem completa, ou seja, até atingir peso constante.

O peso ao fim das 24 horas foi o utilizado nos cálculos, uma vez que é o menor peso da amostra registado, por esta estar completamente seca (ver Anexo A2). No final foi calculada a média das três réplicas de modo a obter apenas um teor de humidade médio para cada tipo de biomassa.

2.3.2 TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas foi determinado segundo a norma “CEN/TS 14775:2004”. Prepararam-se três réplicas com cerca de 1 g para cada amostra, pesadas numa balança de precisão 0,1 mg. Estas réplicas foram colocadas na mufla inicialmente a 100 °C, sendo o programa de temperaturas de acordo com o protocolo do Anexo A3, até atingir os 550 °C. Após o processo, as amostras são colocadas num exsiccador para arrefecimento. Quando arrefecidas, são pesadas, e voltam-se a colocar na mufla em períodos de 30 minutos a 550 °C (com os respetivos passos de arrefecimento), com o objetivo da estabilização do peso ($\pm 0,2$ mg), e portanto garantir que a queima é completa. A maior perda de peso para cada uma das amostras, é a que conta efetivamente em termos de cálculos de teor de cinzas (ver Anexo A3). No final é feita a média do teor de cinzas das três réplicas, para obter apenas um valor médio para cada tipo de biomassa.

2.3.3 TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL

O teor de matéria volátil foi determinado segundo a norma “CEN/TS 15148:2004”. São preparadas três réplicas com cerca de 1 g para cada amostra, pesadas numa balança de precisão 0,1 mg e colocadas em cadinhos de cerâmica com as respetivas tampas também de cerâmica, que são adequados às elevadas temperaturas da mufla.

Os cadinhos são introduzidos na mufla durante 7 minutos a 900 °C. No final deste período são retirados e arrefecidos à temperatura ambiente, em superfícies resistentes à temperatura (tijolos). Depois do arrefecimento de cerca de 7/10 minutos, pesam-se os cadinhos com a amostra já volatilizada, e as respetivas tampas. Os teores de matéria volátil são calculados de

acordo com o protocolo do Anexo A4. No final foi calculada a média das três réplicas de modo a obter um teor de matéria volátil médio para cada tipo de biomassa.

2.3.4 TEOR DE CARBONO FIXO

O carbono fixo foi determinado por diferença, tendo em consideração a amostra em base seca e os respetivos teores de matéria volátil e cinzas:

$$\% \text{ CF} = (100 \% - (\% \text{ MV} + \% \text{ Cz})) \quad (\text{Eq. 2-1})$$

2.3.5 SOLÚVEIS

A determinação do teor de solúveis (em água) foi realizada de acordo com a norma “DIN 38414”. Cada carga da autoclave (Figura 2.25) continha quatro amostras de biomassa, cada uma com três réplicas, e um branco, perfazendo um total de 13 frascos. A autoclavagem é realizada durante um período de 60 minutos (protocolo do Anexo A5), no final do processo deixam-se arrefecer os frascos cerca de 30/45 minutos, e por fim as amostras são filtradas e preparadas para posterior análise química, de acordo com a norma “CEN/TS 15105:2005”, tendo em conta o tipo de elemento químico a analisar.



Figura 2.25: Autoclave.

2.3.6 CÁLCIO, MAGNÉSIO, SÓDIO E POTÁSSIO

A determinação do Cálcio (Ca) e do Magnésio (Mg) foi realizada por espectrometria de absorção atômica, enquanto que a determinação do Potássio (K) e do Sódio (Na) foi realizada por espectrometria de emissão atômica. Para o efeito, foi seguido um método adaptado do

protocolo “Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica – Conceitos, instrumentação e técnicas”, que é apresentado no Anexo A7.

Para cada elemento químico analisado, as rectas de calibração do equipamento foram realizadas com recurso a padrões, cuja preparação está descrita no protocolo do Anexo A7; nos anexos B4, B5, B6, B7, B8 e B9 são apresentadas as retas de calibração.

2.3.7 FÓSFORO

Para determinação do fósforo foi utilizado o método do ácido ascórbico, adaptado da norma SM 4500 – PE. As amostras foram armazenadas segundo a norma “CEN/TS 15105:2005”. A concentração de fósforo nas amostras é determinada por espectrometria no comprimento de onda de 880 nm de acordo com o protocolo do Anexo A9; no Anexo B3 são apresentadas as retas de calibração, construídas a partir de 5 padrões.

2.3.8 CLORETOS

A determinação da concentração de cloretos presentes nas amostras de biomassa foi realizada utilizando o método do eléctrodo do ião selectivo, sendo o protocolo do procedimento apresentado no Anexo A8, e as respectivas retas de calibração no Anexo B2, construídas a partir de 4 padrões. As amostras para determinação de cloretos foram extraídas e armazenadas do mesmo modo que as amostras para determinação de metais, ou seja, de acordo com a norma “CEN/TS 15105:2005”.

2.3.9 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO)

A Carência Química de Oxigénio (CQO) é usada como uma medida do oxigénio necessário para oxidar quimicamente a biomassa. Para que possa ser determinada é necessário usar um método no qual seja utilizado um oxidante forte, que neste caso foi o dicromato de potássio. Foi usado também o sulfato de prata (AgSO_4) como catalisador, para oxidar componentes orgânicos de baixo peso molecular e ácidos gordos.

O procedimento usado para determinação do CQO envolve o método Hach (Anexo A6), que consiste numa digestão da amostra, com dicromato de potássio e sulfato de prata a 150 °C durante 2 horas. Após este tempo e posterior arrefecimento (sem contacto com a luz), foram lidas as absorvâncias num espectrofotómetro com um comprimento de onda de 605 nm. O cálculo do CQO foi realizado para cada uma das três réplicas da amostra, através das retas de calibração obtidas a partir de 6 padrões de concentração conhecida, e apresentadas no Anexo B1.

2.3.10 AZOTO ORGÂNICO

O azoto orgânico foi determinado pelo método do Azoto Kjeldahl, adaptado do Standart methods [37]. A extração das amostras foi efetuada em conjunto com a extração das amostras para o fósforo, contudo estas foram armazenadas com H_2SO_4 a 4 °C, de acordo com a norma “CEN/TS 15105:2005”.

Para a determinação do azoto são realizadas três etapas. A primeira é a digestão, que se efetua num primeiro estágio a 200 °C para evaporação da água, e num segundo estágio a 390 °C que permite a evaporação do ácido, sendo a digestão dada por concluída quando a solução

apresentar uma cor azul/esverdeada límpida. A segunda etapa é a destilação, feita num destilador KJELTEC, onde se recolhe o destilado num erlenmeyer de 250 mL, que contém ácido bórico 4 % com indicador. E por fim efetua-se uma titulação volumétrica com ácido clorídrico de título conhecido, de forma a determinar a concentração de azoto na amostra. Os cálculos e as etapas anteriores estão descritos mais pormenorizadamente no protocolo presente no Anexo A10. As padronizações do azoto, bem como a aferição do HCl 0,02 N, são apresentadas no Anexo B10.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste capítulo incluem informação sobre distribuição granulométrica das amostras de biomassa após destroçamento mecânico, e respectiva análise imediata (humidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) e concentração de solúveis. São apresentados também os resultados relativos às análises imediata e de solúveis das espécies de biomassa estudadas e suas partes, bem como as relações mássicas entre a casca e a madeira do tronco da biomassa lenhosa (eucalipto, carvalho e castanheiro), e a relação mássica entre os topos e os troncos das canas. Foram caracterizados também carbonizados de madeira comercial de três amostras distintas, e cujos resultados em termos de análise imediata e de solúveis são também apresentados.

Para as amostras de biomassa sujeitas a torrefação, apresentam-se os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo, e os valores das concentrações de elementos solúveis para quatro espécies seleccionadas: pinheiro destroçado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm, eucalipto (tronco com casca), troncos de canas e giesta.

3.1 ANÁLISE IMEDIATA

Nesta secção são apresentados os resultados da análise imediata (humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para os diferentes tipos de biomassa analisados, para as partes das plantas analisadas, para as granulometrias do pinheiro e do eucalipto, e para o carbonizado de madeira comercial. São apresentados ainda os dados relativos às cinzas, voláteis e carbono fixo, das amostras após o processo de torrefação.

3.1.1 PINHEIRO

Na Figura 3.1, é apresentada a distribuição granulométrica das partículas de biomassa obtida por destroçamento mecânico de pinheiro, e realizada para a fração de partículas com tamanho inferior a 10 mm. Verifica-se que, a classe granulométrica 2,00-4,75 mm é aquela que apresenta maior percentagem de massa das partículas resultantes do destroçamento de biomassa residual derivada do abate de pinheiro (*Pinnus pinnaster*), e abaixo de 0,50 mm a percentagem de massa de material é inferior a 2,00 %m(btg).

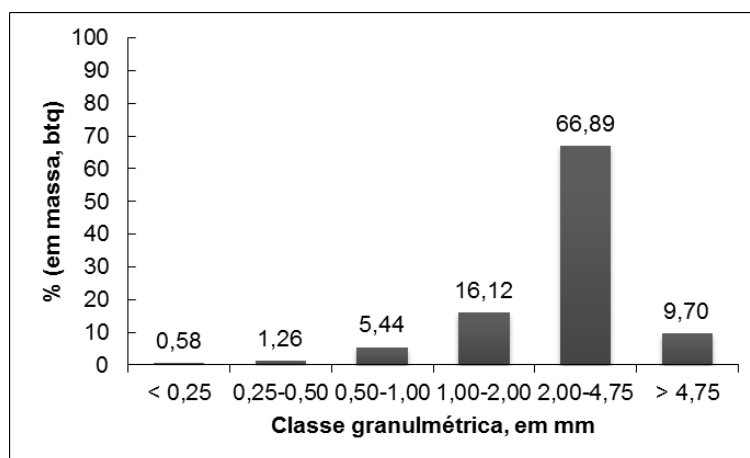


Figura 3.1: Distribuição granulométrica do pinheiro. A distribuição granulométrica foi realizada para a fração de partículas com tamanho inferior a 10 mm.

A Figura 3.2 apresenta os resultados relativos à análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) nas diferentes classes granulométricas do pinheiro.

Verifica-se que o teor de humidade nas diferentes classes granulométricas de biomassa é aproximadamente igual, e com valores próximos de 10,00 %m(btg) (Figura 3.2). Estes baixos valores de humidade estão relacionados com o fato da biomassa ter sido seca ao ar, após destorroamento.

O teor de cinzas das diferentes classes granulométricas é inferior 3,00 %m(bs), e vai diminuindo com o aumento da granulometria (Figura 3.2), atingindo valores da ordem de 0,80 %m(bs) para as partículas de maior tamanho (4,75 a 10 mm).

O teor de voláteis está na gama 78,00-81,00% m(bs) e aumenta ligeiramente com o tamanho de partícula (Figura 3.2).

O teor de carbono fixo (CF) varia na gama 18,00-20,00 %m(bs), e tem um comportamento análogo ao observado para o teor de cinzas, pois um está relacionado com o outro, e inverso do observado para o teor de voláteis (Figura 3.2).

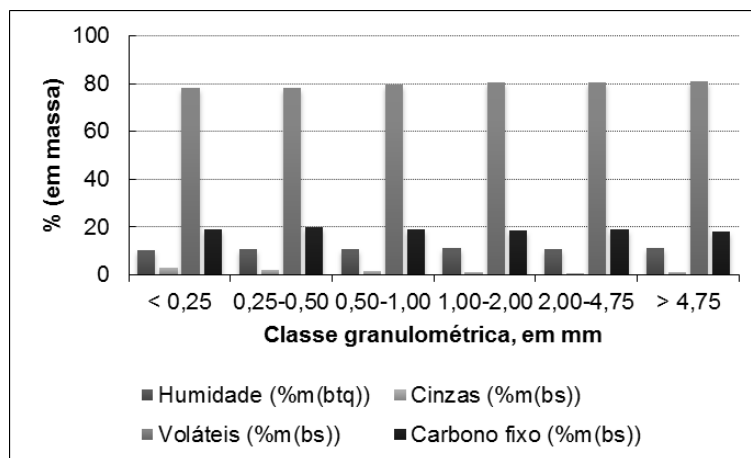


Figura 3.2: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as diferentes classes granulométricas do pinheiro.

3.1.2 EUCALIPTO

Na Figura 3.3 observa-se que a fração de casca nos troncos de eucalipto (diâmetro inferior a 60 mm), resultantes do abate de eucalipto para a indústria, representa 20,00 %m(btg) da massa. Além disso, após destorroamento mecânico dos troncos descascados, verifica-se que a maior fração mássica de material (71,00 %m(btg), relativamente ao material original com casca) apresenta um tamanho inferior a 10 mm.

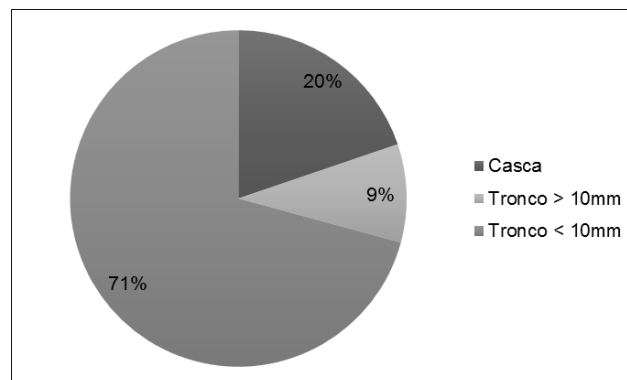


Figura 3.3: Abundância relativa de casca e madeira nos troncos do eucalipto. Resultado obtido numa média de 55 troncos de eucalipto.

Na Figura 3.4 é apresentada a distribuição granulométrica das partículas de biomassa derivada do destocamento mecânico de troncos de eucalipto (menores que 60 mm de diâmetro), realizada para a fração de partículas de tamanho inferior a 10 mm. Verifica-se que, a classe granulométrica 2,00-4,75 mm é aquela que apresenta maior percentagem de massa das partículas resultantes do destocamento de biomassa residual derivada do abate de eucalipto, e abaixo de 0,50 mm a percentagem de massa de material é inferior a 2,00 %m(btq).

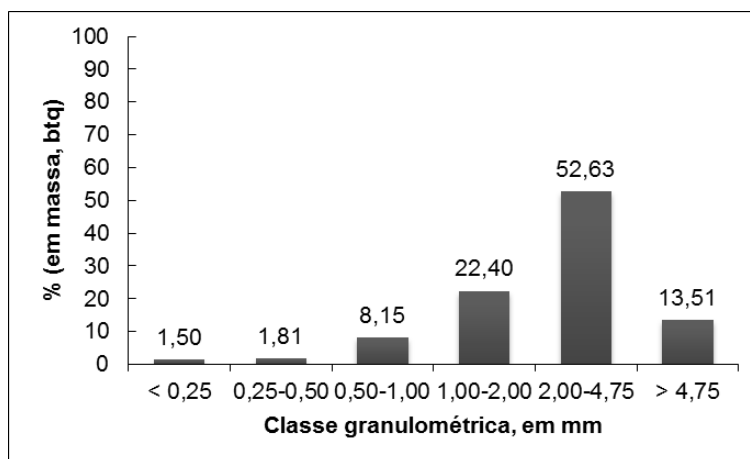


Figura 3.4: Distribuição granulométrica do eucalipto. A distribuição granulométrica foi realizada para a fração de partículas de tamanho inferior a 10 mm.

O teor de humidade nas diferentes classes granulométricas de biomassa apresenta valores próximos de 10,00-11,00 %m(btq) (Figura 3.5). Estes baixos valores de humidade estão relacionados com o fato da biomassa ter sido seca ao ar, após destocamento.

O teor de cinzas das diferentes classes granulométricas é inferior a 6,50 %m(bs), e vai diminuindo com o aumento da granulometria, desde a granulometria inferior a 0,25 mm até à granulometria entre 1,00-2,00 mm, aumentando a partir daí (Figura 3.5); o teor de cinzas mais baixo foi observado na granulometria 1,00-2,00 mm, com um valor de 1,41 %m(bs).

O teor de voláteis está na gama 76,00-83,00 %m(bs) e aumenta ligeiramente com o tamanho de partícula até à granulometria entre 1,00-2,00 mm (valor mais elevado 82,45 %m(bs)), diminuindo para tamanhos de partícula superiores (Figura 3.5).

O teor de carbono fixo (CF) varia na gama 16,00-18,00 %m(bs) e não foi observada uma tendência clara com o tamanho de partícula (Figura 3.5); o valor mais elevado foi observado para a granulometria 0,25-0,50 mm (17,53 %m(bs)), e o seu valor mínimo para a granulometria 2,00-4,75 mm (16,00 %m(bs)).

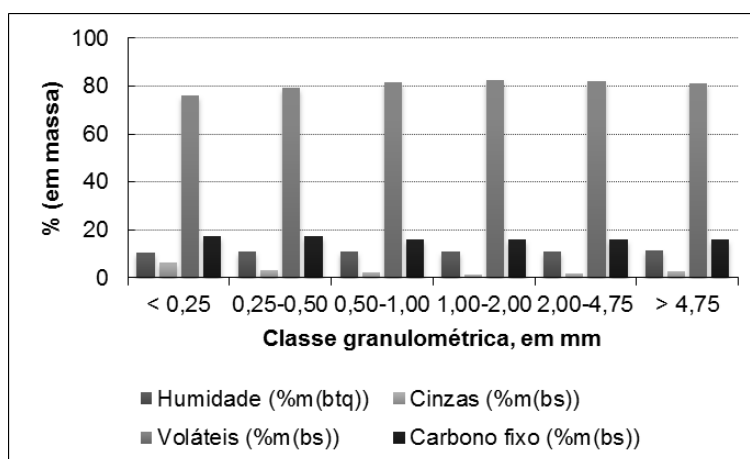


Figura 3.5: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as diferentes classes granulométricas do eucalipto.

Na Figura 3.6 são apresentados os resultados da análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as diferentes partes do eucalipto.

O valor mais elevado para o teor de humidade observa-se no tronco (14,38 %m(btq)), seguindo-se a mistura de casca com tronco, depois a casca, e por fim as folhas, com um valor de 7,97 %m(btq) (aproximadamente metade do valor mais elevado) (Figura 3.6).

O teor de cinzas apresenta o valor mais elevado na fração da casca (aproximadamente 9,00 %m(bs)), seguindo-se as folhas, depois a mistura de casca com tronco [39], e por fim o tronco, com um valor igual 0,93 %m(bs) (Figura 3.6).

O teor de voláteis está na gama 76,00-85,00 %m(bs), e o valor mais elevado observa-se para o tronco e o mais baixo para a casca (Figura 3.6).

O teor de carbono fixo (CF) varia de acordo com os teores de cinzas e de voláteis presentes nas amostras, uma vez que estão relacionados uns com os outros. O CF apresenta valores na gama 14,00-15,00 %m(bs) (Figura 3.6), sendo os valores mais elevados observados na fração das folhas (14,03% m(bs)).

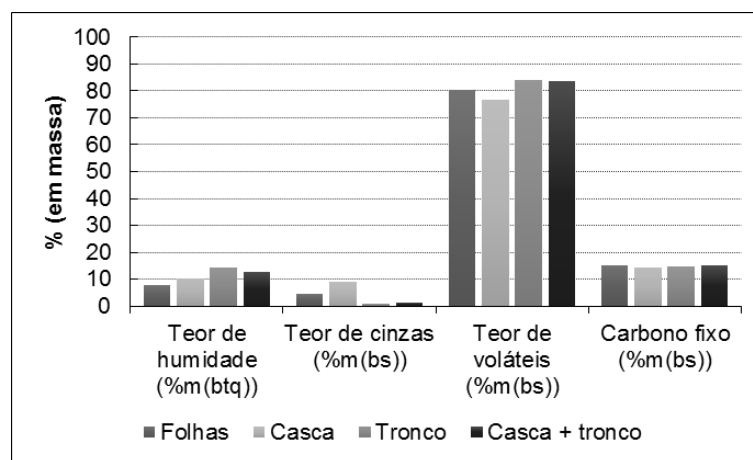


Figura 3.6: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do eucalipto, e da fração de tronco com casca.

3.1.3 CARVALHO

Nas figuras 3.7(a) e 3.7(b) são apresentadas as relações mássicas entre a casca e a madeira, presentes nos troncos de carvalho, com diâmetros superior e inferior a 2 cm, respetivamente. Verifica-se que a casca, para qualquer dos diâmetros de troncos (superior e inferior a 2 cm) apresenta sempre a menor fração, como seria de esperar. No entanto, existe uma maior quantidade de casca nos troncos com diâmetro inferior a 2 cm (33,00 %m(btq)), comparativamente aos de diâmetro superior a 2 cm (22,00 %m(btq)).

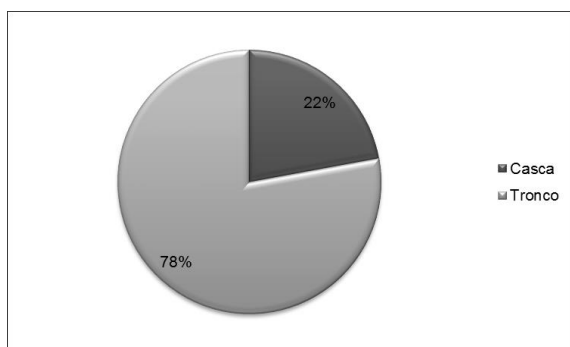


Figura 3.7(a): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos carvalho com diâmetro superior a 2 cm.

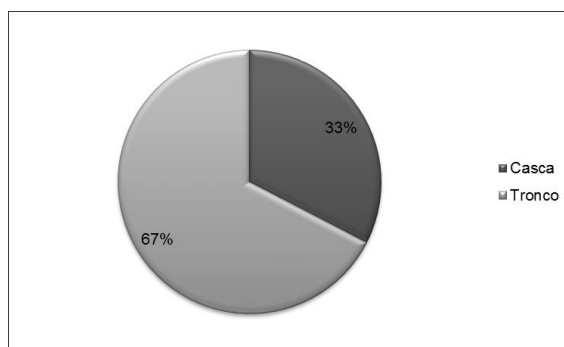


Figura 3.7(b): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.

A partir do descasque dos troncos e da seleção manual das folhas de carvalho, obtiveram-se diferentes frações de biomassa, e por sua vez diferentes características para cada fração. Na Figura 3.8 são apresentados os resultados obtidos em termos de análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo).

A casca de troncos de carvalho com diâmetro superior a 2 cm apresenta o teor de humidade mais elevado (43,55 %m(btq)). Em contrapartida a fração do tronco com diâmetro inferior a 2 cm apresenta o teor de humidade mais baixo (13,72 %m(btq)), sendo uma diferença significativa entre os valores de humidade (Figura 3.8).

Para o teor de cinzas, o valor mais elevado foi observado para a fração das folhas (6,96 %m(bs)), e o valor mais baixo para os troncos com diâmetro inferior a 2 cm (0,92% m(bs)). É também evidente que a casca apresenta maior teor de cinzas quando comparada com os troncos (Figura 3.8).

O teor de voláteis mais elevado foi observado para os troncos com diâmetro inferior a 2 cm (83,73 %m(bs)), e o valor mais baixo na casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (73,00 %m(bs)). Neste caso os valores mais elevados verificam-se para os troncos relativamente às cascas do mesmo diâmetro (Figura 3.8).

Para o carbono fixo, os valores mais elevados foram observados para as cascas e os valores mais baixos para os troncos. O maior teor de carbono fixo é o da casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (23,96 %m(btq)), e o mais baixo é o dos troncos com diâmetro inferior a 2 cm (15,35 %m(btq)) (Figura 3.8).

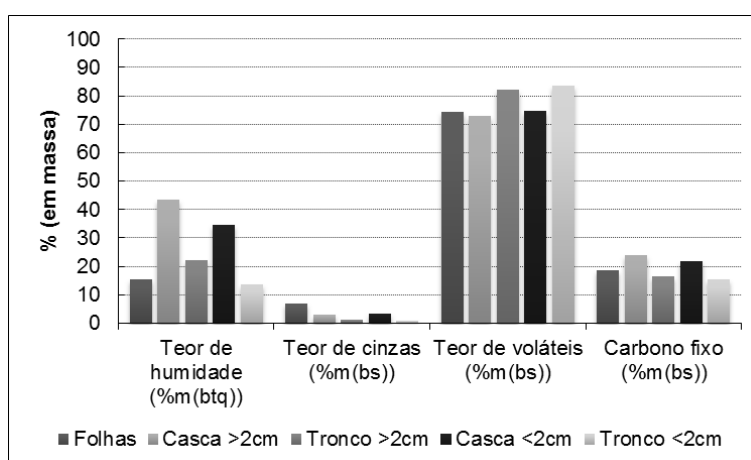


Figura 3.8: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do carvalho.

3.1.4 CASTANHEIRO

Nas figuras 3.9(a) e 3.9(b), são apresentadas as relações mássicas entre a casca e a madeira, presentes nos troncos de castanheiro, com diâmetros superior e inferior a 2 cm, respetivamente. A casca para qualquer dos diâmetros de troncos (superior e inferior a 2 cm), apresenta sempre a menor fração, existindo uma maior quantidade de casca nos troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm (20,00 %m(btq)), comparativamente aos de diâmetro superior a 2 cm (13,00 %m(btq)).

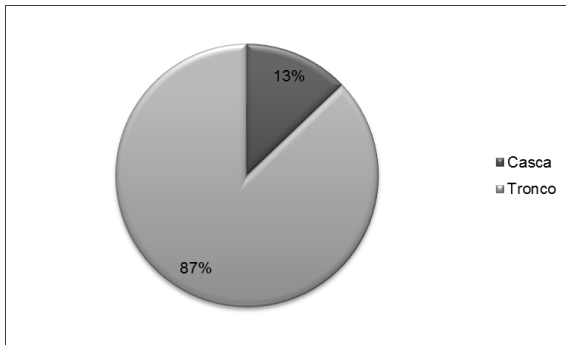


Figura 3.9(a): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.

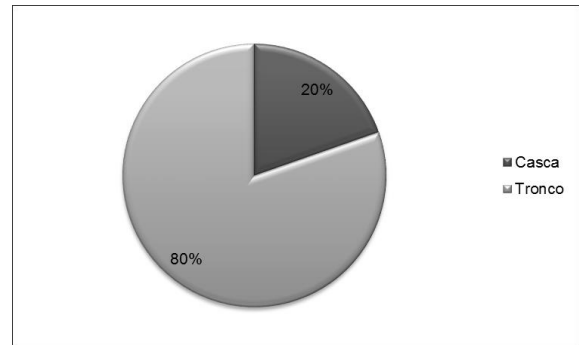


Figura 3.9(b): Abundância relativa (% em massa, btq) de casca e madeira nos troncos castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.

A partir do descasque dos troncos de castanheiro obtiveram-se diferentes frações, e por sua vez diferentes características para cada fração. Na Figura 3.10 são apresentados os resultados da análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) do castanheiro.

O teor de humidade mais elevado observa-se para a casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (52,51 %m(btq)). Por outro lado, o teor de humidade mais baixo apresenta-se para o tronco com diâmetro inferior a 2 cm, com um valor de 11,51 %m(btq), distanciando-se assim em cerca de 41,00 % do teor de humidade mais alto (Figura 3.10).

O teor de cinzas mais elevado observa-se para a casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm, e tem um valor de 3,80 %m(bs), que se apresenta muito próximo do teor de cinzas da casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm (3,57 %m(bs)). Com teores de cinzas inferiores a 1,00 %m(bs) apresentam-se os troncos, sendo os troncos com diâmetro inferior a 2 cm, a fração que apresenta o valor mais baixo (0,48 %m(bs)). Portanto, verifica-se que as cascas apresentam maior teor de cinzas quando comparadas com os troncos, quer sejam do mesmo diâmetro ou não (Figura 3.10).

O teor de voláteis, apresenta o seu valor mais elevado para os troncos com diâmetro superior a 2 cm (85,47 %m(bs)), e o valor mais baixo para a casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm (73,95 %m(bs)). Neste caso os valores mais elevados verificam-se para os troncos (Figura 3.10).

Para o teor de carbono fixo apresentam-se valores mais elevados para as cascas e valores mais baixos para os troncos. As cascas apresentam valores muito próximos entre si, na ordem dos 22,00 %m(bs), e os troncos apresentam também valores muito semelhantes entre si, na ordem dos 14,00 %m(bs) (Figura 3.10).

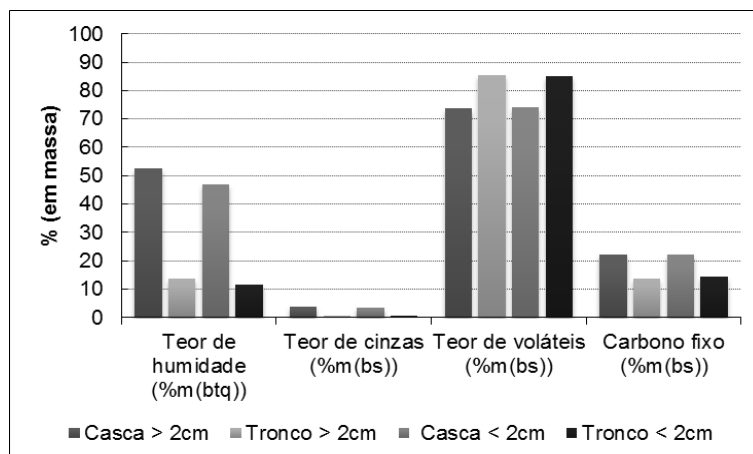


Figura 3.10: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) das diferentes partes do castanheiro.

3.1.5 CANAS E ARBUSTOS

A Figura 3.11 apresenta a relação mássica entre os topos e os troncos de canas. Fazendo uma análise desta figura, verifica-se que os troncos ocupam $\frac{1}{4}$ da percentagem mássica das canas (25,00 %m(btq)), sendo os outros 75,00 %m(btq) representados pelos troncos.

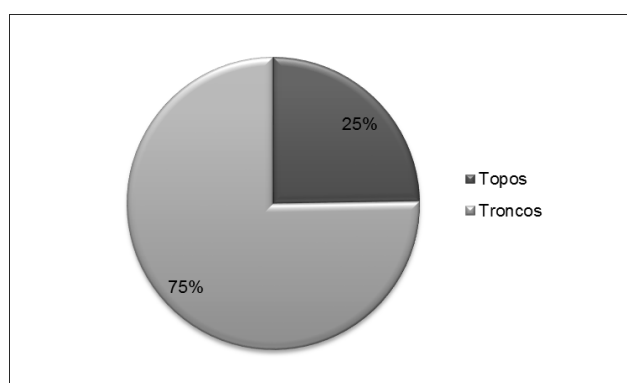


Figura 3.11: Abundância relativa (% em massa, btq) de topos e troncos nas canas.

Na Figura 3.12 é apresentada a análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para a giesta, o tojo e as canas, e respetivas partes, uma vez que o tojo e as canas foram subdivididos, para que pudessem ser caracterizadas e avaliadas as suas diferentes características. O tojo foi separado tendo em conta o diâmetro das ramificações, ou seja, com diâmetro superior e inferior a 5 mm, e as canas foram separadas por frações: topos e troncos.

Os teores de humidade mais elevados apresentam-se nas canas e os menores nas frações de tojo. O teor de humidade mais elevado observa-se nos troncos de canas, com um valor de 59,71 %m(btq), e o mais baixo nas ramificações de tojo com diâmetro inferior a 5 mm, com um valor de 30,04 %m(btq) (Figura 3.12).

Os teores de cinzas mais elevados são observados nas canas, sendo os topos de canas a fração que apresenta o valor mais alto (6,81 %m(bs)). O tojo e a giesta apresentam valores semelhantes entre si, na ordem de 1,00 %m(bs), sendo o valor mais baixo o das ramificações de tojo com diâmetro superior a 5 mm (1,03 %m(bs)) (Figura 3.12).

Os teores de voláteis estão na gama 74,00-80,00 %m(bs) (Figura 3.12). A giesta apresenta o valor mais elevado de matéria volátil (80,41 %m(bs)), mas muito próximo dos valores do tojo

(79,00 %m(bs)). Em contrapartida, as canas apresentam o valor mais baixo, sendo a fração dos dos topos a apresentar o menor valor (74,48 %m(bs)).

Para os teores de carbono fixo verificam-se diferenças pouco significativas entre os tipos de biomassa, uma vez que estas estão na gama 17,00-19,00 %m(bs) (Figura 3.12). O tojo apresenta o valor mais elevado, na ordem de 19,00 %m(bs) para ambas as frações, e a giesta o valor mais baixo (17,74 %m(bs)).

Para o tojo, os teores de humidade e voláteis são mais elevados para a fração superior a 5 mm, e o teor de cinzas é inferior para este diâmetro. O carbono fixo não apresenta variações significativas entre as ramificações. Para as canas observam-se teores de humidade e matéria volátil superiores para os troncos, e teores de cinzas e carbono fixo superiores para os topos.

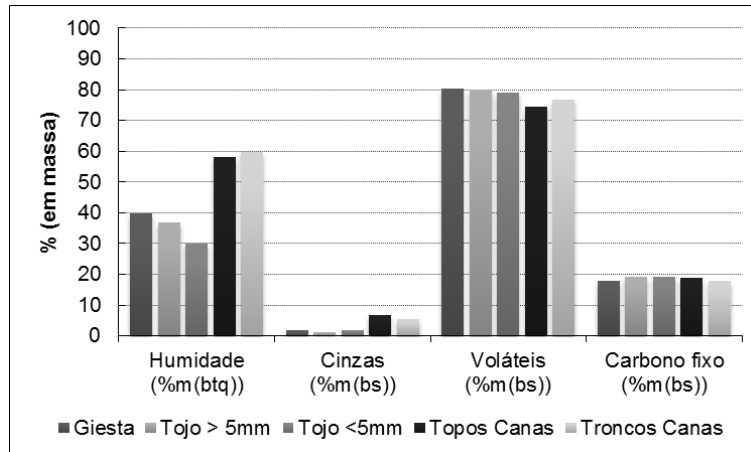


Figura 3.12: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) dos arbustos e das canas.

3.1.6 AMOSTRAS APÓS PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A Figura 3.13 apresenta os dados relativos aos teores de cinzas dos diferentes tipos de biomassa após o processo de torrefação, estando estes na gama 0,00-11,00 %m(bs). As canas e a casca de eucalipto são as frações que apresentam teores mais elevados, ou seja, 9,99 %m(bs) para os troncos de canas, 9,18 %m(bs) para os topos de canas e 10,42 %m(bs) para casca de eucalipto. Em contrapartida, os arbustos apresentam valores mais baixos, próximos de 1,00 %m(bs), e existem ainda valores inferiores a esta percentagem, nomeadamente para os troncos de castanheiro e de eucalipto.

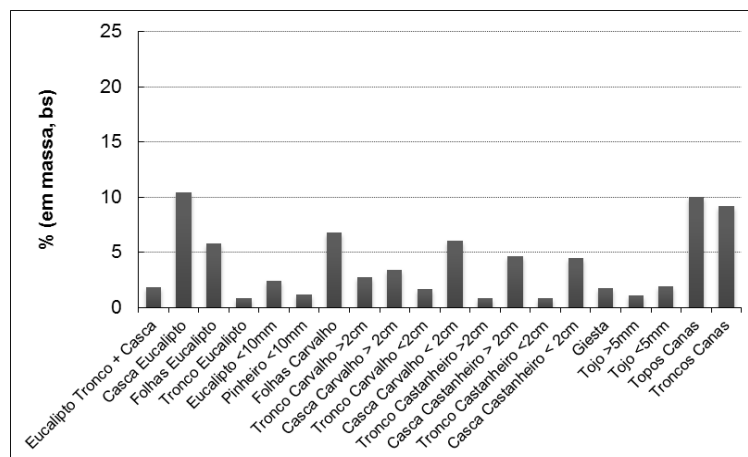


Figura 3.13: Teor de cinzas (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.

A Figura 3.14 apresenta os dados relativos aos teores de voláteis dos diferentes tipos de biomassa após o processo de torrefação, que variam entre 50,00 %m(bs) e 81,00 %m(bs). É no tronco de eucalipto que se encontra o valor mais elevado (80,28 %m(bs)), e as canas apresentam os valores mais baixos, de 50,95 %m(bs) e 53,19 %m(bs). Nos arbusto e gramíneas, são evidentes os teores mais baixos para as canas, e as diferenças entre as frações do tojo e a giesta são pouco relevantes, uma vez que os teores variam entre 74,00 %m(bs) e 76,50 %m(bs).

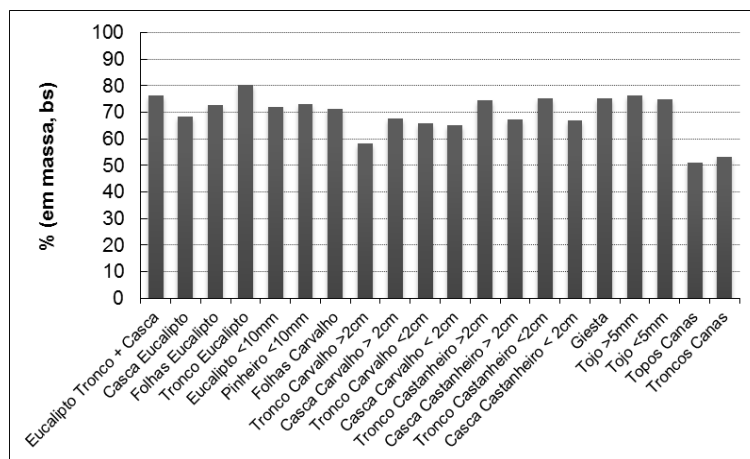


Figura 3.14: Teor de voláteis (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.

A Figura 3.15 apresenta os dados relativos aos teores de carbono fixo dos diferentes tipos de biomassa após o processo de torrefação. O carbono fixo está na gama 18,00-39,00 %m(bs). Os valores mais elevados encontram-se nas canas (39,07 %m(bs) para os topos e 37,63 %m(bs) para os troncos) e no tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm (38,83 %m(bs)). O teor de carbono fixo mais baixo é apresentado no tronco de eucalipto, com um valor de 18,88 %m(bs).

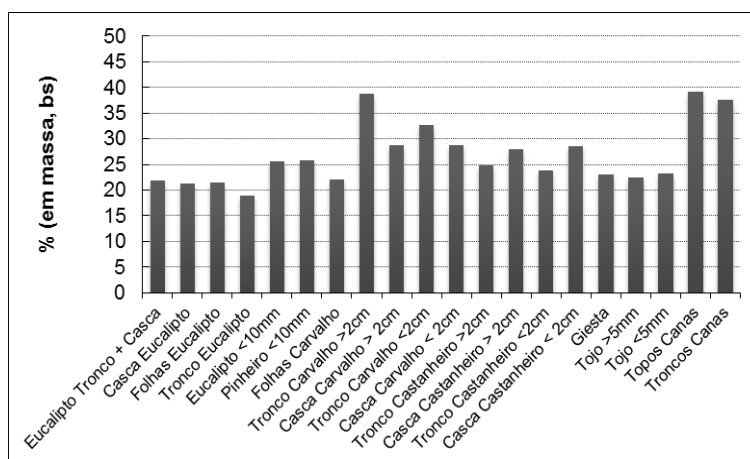


Figura 3.15: Teor de carbono fixo (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa/frações após o processo de torrefação.

3.1.7 CARBONIZADO DE MADEIRA COMERCIAL

Na Figura 3.16 são apresentados os resultados da análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) do carbonizado de madeira comercial.

O teor de humidade das amostras carbonizadas apresenta o seu valor mais elevado para a amostra II, seguindo-se da amostra I (Figura 3.16), e com o valor mais baixo aparece a amostra III, apresentando estes valores entre 10,00 %m(btg) e 45,00 %m(btg), respetivamente. Os valores apresentados são elevados quando comparados com a biomassa não carbonizada, no entanto isto não deveria acontecer, uma vez que os carbonizados oferecem características higroscópicas.

O teor de cinzas apresenta uma tendência crescente, do carbonizado comercial I para o carbonizado comercial III (Figura 3.16), sendo o valor mais baixo de 19,08 %m(bs) e o mais elevado de 73,50 %m(bs). Os valores apresentados são muito elevados quando comparados com a biomassa não carbonizada.

O teor de voláteis não apresenta qualquer tipo de tendência, e também não se observam diferenças entre as amostras (Figura 3.16), sendo o valor mais elevado o do carbonizado comercial II (19,78 %m(bs)) e o mais baixo o do carbonizado comercial I (11,94 %m(bs)). Os teores de voláteis são muito baixos, quando comparados com biomassa não carbonizada, o que se deve ao facto dos carbonizados já terem sofrido desvolatilização.

Em contrapartida, e devido aos elevados teores de cinzas, os teores de carbono fixo apresentam valores baixos para as amostras de carbonizado comercial II e III, o que não deveria acontecer uma vez que um carbonizado se pretende que seja apenas, ou quase na totalidade composto por carbono fixo. A amostra de carbonizado comercial que apresenta o valor mais aceitável é a amostra I, e tem um valor de 68,98 %m(bs) (Figura 3.16).

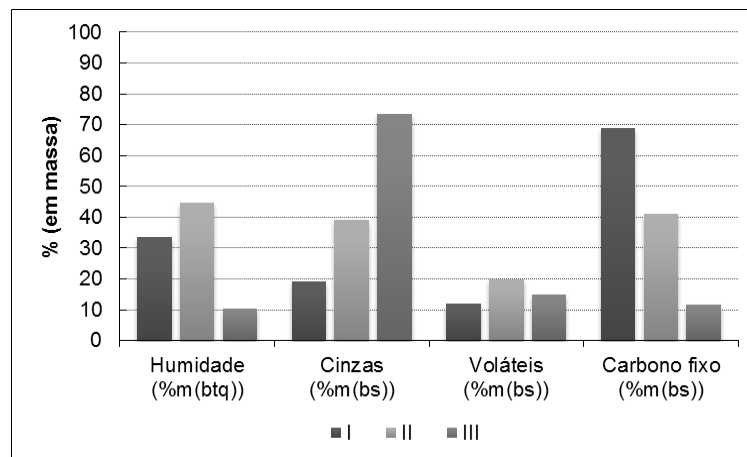


Figura 3.16: Análise imediata (teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) para as amostras de carbonizado de madeira comercial.

3.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE BIOMASSA

Nesta secção são comparadas entre si, as diferentes granulometrias do pinheiro e do eucalipto em termos de análise imediata (humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo). É feita também uma comparação entre os teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo, das frações de pinheiro e eucalipto com diâmetro inferior a 10 mm. Numa tabela serão apresentados os valores obtidos na análise imediata dos diferentes tipos de biomassa e das suas respetivas partes, para que possa ser feita uma discussão comparativa das mesmas. São ainda apresentados os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo das amostras, antes e após o processo de torrefação, podendo desta forma fazer-se uma avaliação da evolução destes parâmetros.

3.2.1 GRANULOMETRIAS DO PINHEIRO E EUCALIPTO

Na Figura 3.17 são apresentados os teores de humidade para as diferentes granulometrias do pinheiro e do eucalipto. Comparando as espécies, verifica-se que os teores de humidade são ligeiramente mais elevados para o eucalipto. No entanto, os valores são muito próximos entre estas duas espécies de biomassa, estando próximos de 10,00 %m(btq).

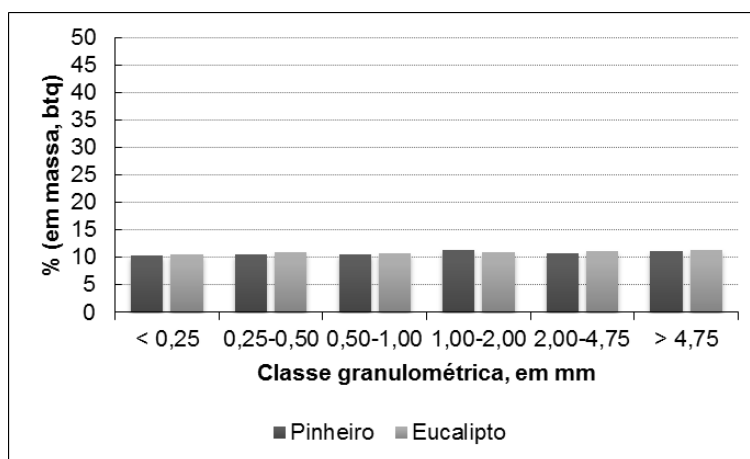


Figura 3.17: Comparação entre os teores de humidade (% em massa, btq) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destrozados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm.

Na Figura 3.18 são apresentados os teores de cinzas para as diferentes granulometrias do pinheiro e do eucalipto. Comparando as biomassas, verifica-se que os teores de cinzas são mais elevados para o eucalipto, sendo esta diferença mais vincada na classe granulométrica inferior a 0,25 mm.

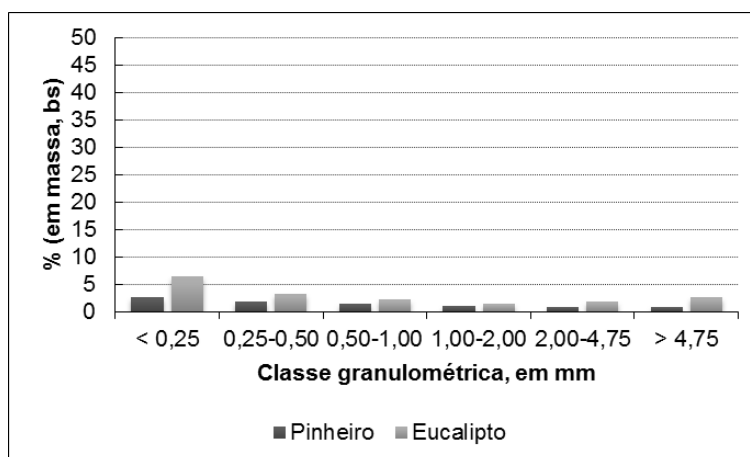


Figura 3.18: Comparação entre os teores de cinzas (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destrozados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm.

Na Figura 3.19 são apresentados os teores de voláteis para as diferentes granulometrias do pinheiro e do eucalipto. O teor de voláteis apresenta uma variação ao longo das granulometrias, sendo mais elevado para o pinheiro na classe granulométrica mais baixa (inferior a 0,25 mm). Para as restantes classes granulométricas, os teores de matéria volátil são mais elevados para o eucalipto.

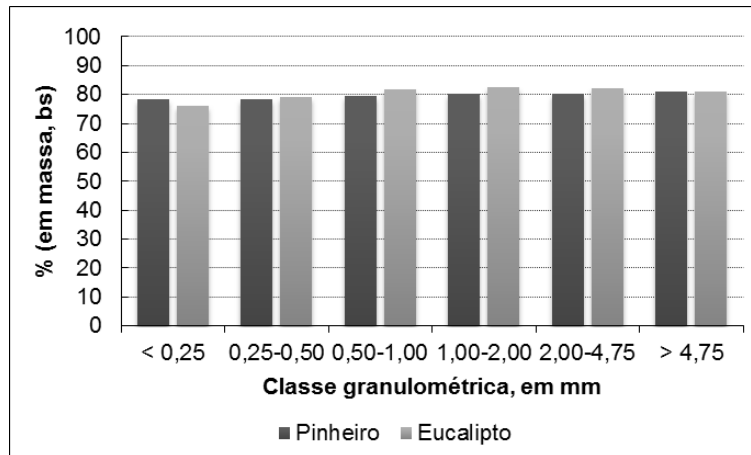


Figura 3.19: Comparação entre os teores de voláteis (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destrozados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm.

Na Figura 3.20 são apresentados os teores de carbono fixo para as diferentes granulometrias do pinheiro e do eucalipto. Este teor é muito semelhante entre as espécies de biomassa, apresentando valores entre 15,00 %m(bs) e 20,00 %m(bs), contudo verificam-se percentagens mais elevadas para o pinheiro.

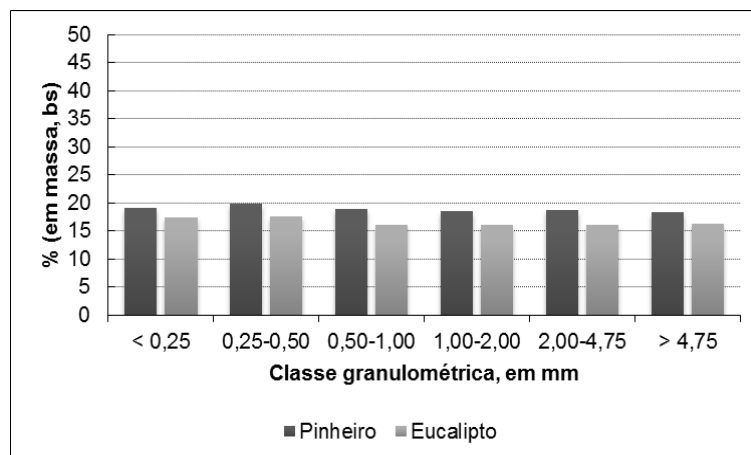


Figura 3.20: Comparação entre os teores de carbono fixo (% em massa, bs) das granulometrias do pinheiro e do eucalipto destrozados mecanicamente e com partículas inferiores a 10 mm.

3.2.2 PINHEIRO E EUCALIPTO DESTROÇADOS MECANICAMENTE, COM PARTÍCULAS DE DIÂMETRO INFERIOR A 10 MM

A Figura 3.21 apresenta os teores de humidade, cinzas, voláteis e de carbono fixo para as partículas de eucalipto e pinheiro, destrozados mecanicamente, com diâmetro inferior a 10 mm. Na figura verifica-se que os teores referidos são semelhantes entre os tipos de biomassa. Contudo, o eucalipto apresenta teores de humidade, cinzas e voláteis ligeiramente mais elevados que o pinheiro, e consequentemente, um teor de carbono fixo mais baixo.

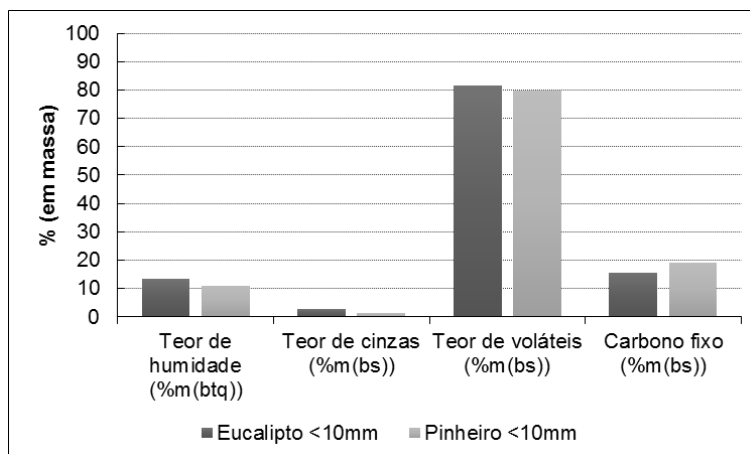


Figura 3.21: Comparação entre a análise imediata (humidade (% btq), cinzas (% bs), voláteis (% bs) e carbono fixo (% bs)), das classes granulométricas do pinheiro e do eucalipto destroçados mecanicamente e com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

3.2.3 FRAÇÕES DE BIOMASSA ANALISADAS

Na Tabela 3.1 são apresentados todos os resultados obtidos na análise imediata dos diferentes tipos de biomassa, e das classes granulométricas do pinheiro e do eucalipto.

Verifica-se que existem diferenças em termos do teor de humidade entre os tipos/frações de biomassa, sendo as canas o tipo de biomassa que apresenta teores mais elevados, e as folhas e a casca de eucalipto apresentam teores mais baixos. Verifica-se também que os teores de humidade são mais elevados nos arbustos e nas canas do que na biomassa lenhosa, no entanto, dentro deste tipo de biomassa, são as cascas que apresentam, na generalidade, os teores mais elevados.

Os teores de cinzas embora variáveis entre os tipos de biomassa, apresentam valores abaixo de 10,00 %m(bs), sendo os troncos as frações que apresentam valores mais baixos, abaixo de 1,00 %m(bs), seguindo-se do tojo e da giesta. Os teores de cinzas mais elevados são os das canas e da casca de eucalipto.

Os teores de matéria volátil estão na gama 72,00-85,00 %m(bs), sendo a fração de tronco de castanheiro superior a 2 cm de diâmetro, a que apresenta o teor mais elevado. Contrariamente, são as cascas (na generalidade) que apresentam os valores mais baixos de matéria volátil. Relativamente aos arbustos e canas, são evidentes os teores mais elevados para as canas e os mais baixos para o tojo. O teor de voláteis apresenta os seus maiores valores para a biomassa lenhosa, sendo o eucalipto a biomassa com maior destaque.

Para o carbono fixo verificam-se teores mais elevados para as cascas, e mais baixos para os troncos. Entre os arbustos e as canas, apresentam-se valores mais elevados para o tojo, e mais baixos para a giesta. Verifica-se também, que os teores de carbono fixo são mais elevados para a biomassa lenhosa, em comparação com os arbustos e canas.

Tabela 3.1: Análise imediata dos diferentes tipos de biomassa/frações estudados

		Teor de humidade (%m(btq))	Teor de cinzas (%m(bs))	Teor de voláteis (%m(bs))	Carbono fixo (%m(bs))
Eucalipto	Folhas	7,97	4,70	80,27	15,03
	Casca	10,04	9,01	76,90	14,10
	Tronco	14,38	0,93	84,22	14,85
	Tronco + casca (Teixeira, 2013)	12,84	1,38	83,67	14,95
	<10 mm (Teixeira, 2013)	13,42	2,87	81,51	15,62
Pinheiro	<10 mm (Teixeira, 2013)	11,00	1,23	79,84	18,93
Carvalho	Folhas	15,55	6,96	74,29	18,75
	Casca >2 cm	43,55	3,05	72,99	23,96
	Tronco >2 cm	22,07	1,29	82,29	16,42
	Casca <2 cm	34,61	3,38	74,84	21,78
	Tronco <2 cm	13,72	0,92	83,73	15,35
Castanheiro	Casca >2 cm	52,51	3,80	73,95	22,25
	Tronco >2 cm	13,57	0,72	85,47	13,81
	Casca <2 cm	46,75	3,57	74,10	22,33
	Tronco <2 cm	11,51	0,48	84,95	14,57
Giesta		39,74	1,84	80,41	17,74
Tojo	>5 mm	36,99	1,03	79,91	19,07
	<5 mm	30,04	1,83	79,11	19,06
Canas	Topos	57,99	6,81	74,48	18,72
	Troncos	59,71	5,36	76,66	17,99

3.2.4 BIOMASSA ANTES E APÓS PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A Figura 3.22 apresenta os teores de cinzas antes e depois do tratamento térmico por torrefação. Verifica-se que a torrefação leva a um aumento dos teores de cinza na generalidade, embora estes aumentos sejam pouco significativos para a maioria dos tipos de biomassa. Contudo existem espécies em que estas diferenças são mais evidentes, como as canas, a casca de troncos de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm, e a casca de eucalipto.

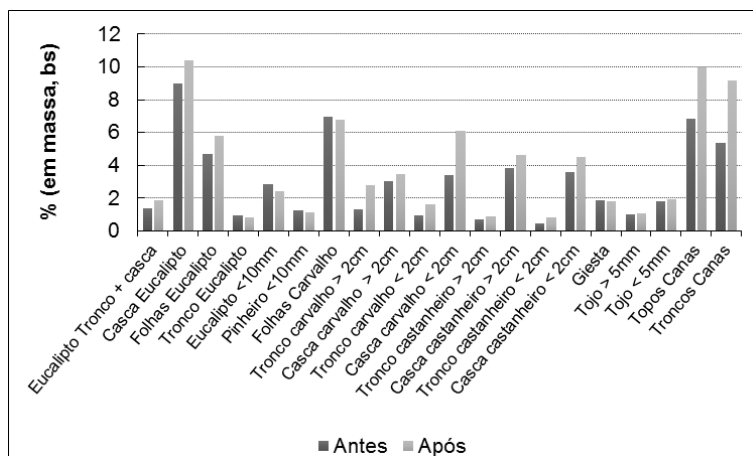


Figura 3.22: Comparação entre os teores de cinzas (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.

A Figura 3.23 apresenta os teores de voláteis antes e após o processo de torrefação dos tipos de biomassa. Verifica-se a diminuição do teor de voláteis para todas as biomassas, contudo esta é mais destacada para as canas e os troncos de carvalho. Os restantes tipos de biomassa apresentam reduções na ordem dos 10,00 %m(bs), e alguns, tais como o tronco de eucalipto, o pinheiro destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm, as folhas de carvalho, o tojo e a giesta, apresentam reduções na ordem dos 4,00/5,00 %m(bs). Isto era de prever, uma vez que o processo de torrefação envolve uma fase de desvolatilização, reduzindo assim a matéria volátil existente nas amostras.

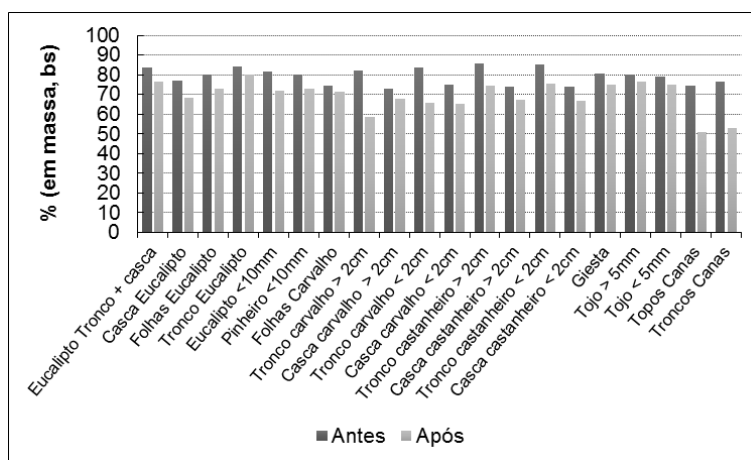


Figura 3.23: Comparação entre os teores de voláteis (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.

Na Figura 3.24 são apresentados os teores de carbono fixo antes e após o processo de tratamento térmico por torrefação. Verifica-se um aumento de CF, encontrando-se valores na gama 20,00-40,00 %m(bs), sendo as canas e os troncos de carvalho o tipo de biomassa que apresenta uma diferença maior antes e após o processo.

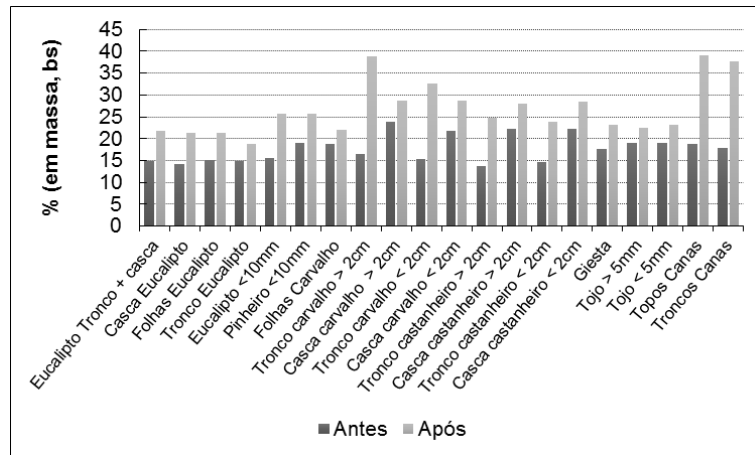


Figura 3.24: Comparação entre os teores de carbono fixo (% em massa, bs) dos diferentes tipos de biomassa antes e após o processo de torrefação.

3.3 ELEMENTOS SOLÚVEIS DA BIOMASSA

Nesta secção são apresentados os valores de elementos solúveis dos diferentes tipos de biomassa e respetivas partes, e também do carbonizado de madeira comercial. Os elementos solúveis compreendem o cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo, cloretos e azoto. É também apresentada em gráficos à parte, a carência química de oxigénio para os diferentes tipos de biomassa e respetivas partes.

Num segundo ponto são apresentados os valores de elementos solúveis para as amostras seleccionadas para o processo de torrefação, e é feita uma comparação entre os valores desses elementos antes e após o processo. É neste ponto que se apresenta também uma tabela representativa e comparativa dos valores de elementos solúveis para todas os tipos de biomassa analisados, permitindo assim fazer uma análise global.

3.3.1 PINHEIRO E EUCALIPTO DESTROÇADOS MECANICAMENTE, COM PARTICULAS DE DIÂMETRO INFERIOR A 10 MM

A Figura 3.25 apresenta as concentrações de elementos solúveis presentes no eucalipto e no pinheiro destroçados mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

Para o eucalipto, o elemento que apresenta a maior concentração é o potássio, e o mesmo acontece para o pinheiro, sendo os valores de $2,06 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$ e $1,02 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$, respetivamente.

O azoto apresenta valores abaixo do limite de deteção do método para ambas as biomassas, não se registando assim qualquer tipo de concentração, e por isso não se pode considerar que esta seja a concentração mais baixa. Assim, o elemento que apresenta concentrações mais baixas no eucalipto e no pinheiro é o fósforo, com valores de $0,12 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$ e $0,06 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$.

Comparando os tipos de biomassa, verifica-se que o eucalipto apresenta concentrações mais elevadas do que o pinheiro, à exceção do magnésio, que apresenta uma concentração mais elevada para o pinheiro.

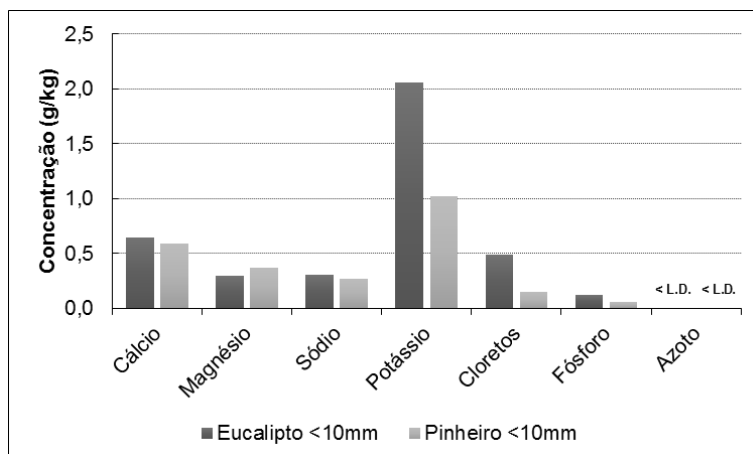


Figura 3.25: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) das amostras de pinheiro e eucalypto destroçados mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (Teixeira, 2013).

A Figura 3.26 apresenta as concentrações de CQO para o pinheiro e eucalypto destroçados mecanicamente e com partículas de diâmetro inferior a 10 mm. Verifica-se que esta concentração é maior para o pinheiro. Esta diferença entre as concentrações é de quase o dobro, de um tipo de biomassa para o outro.

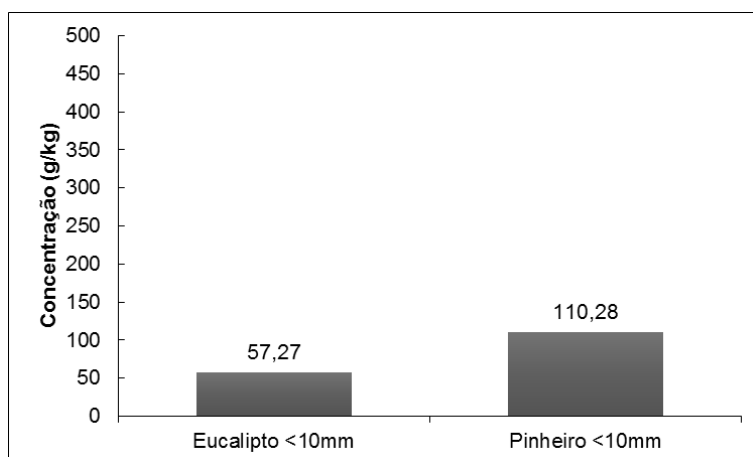


Figura 3.26: Análise do CQO ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$) no eucalypto e pinheiro com diâmetro inferior a 10 mm (Teixeira, 2013).

3.3.2 EUCALIPTO

A Figura 3.27 permite fazer uma análise em termos de elementos solúveis nas diferentes partes do eucalypto, ou seja, folhas, casca, tronco e na mistura de tronco com casca (Teixeira, 2013).

Para o cálcio, é a casca a fração que apresenta a concentração mais elevada ($2,97 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$) e a mistura de tronco com casca, a fração que apresenta a concentração mais baixa ($0,45 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$).

Para o magnésio e para o sódio, as concentrações mais elevadas verificam-se nas folhas e as mais baixas nos troncos. As folhas apresentam uma concentração de magnésio de $0,97 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$ e uma concentração de sódio de $0,90 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$. Os troncos apresentam uma concentração de magnésio de $0,09 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$ e uma concentração de sódio de $0,23 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$.

Para o potássio, a concentração mais elevada continua a ser a das folhas ($5,06 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$), no entanto, a mais baixa é a da mistura de tronco com casca ($1,46 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$), embora esta

esteja muito próxima da concentração de potássio na fração de tronco, que é de 1,47 g/kg_{biomassa}.

A concentração de cloretos apresenta o valor mais elevado na fração da casca (1,32 g/kg_{biomassa}) e o mais baixo na fração de tronco (0,32 g/kg_{biomassa}).

O fósforo apresenta a concentração mais elevada na fração de casca (0,80 g/kg_{biomassa}) e a mais baixa na mistura de tronco com casca (0,03 g/kg_{biomassa}).

O azoto não apresenta qualquer tipo de concentração para as frações de tronco e tronco com casca, uma vez que se encontra abaixo do limite de detecção do método, no entanto apresenta a sua concentração mais elevada para a fração das folhas (0,29 g/kg_{biomassa}) e uma concentração mais baixa para a casca (0,06 g/kg_{biomassa}).

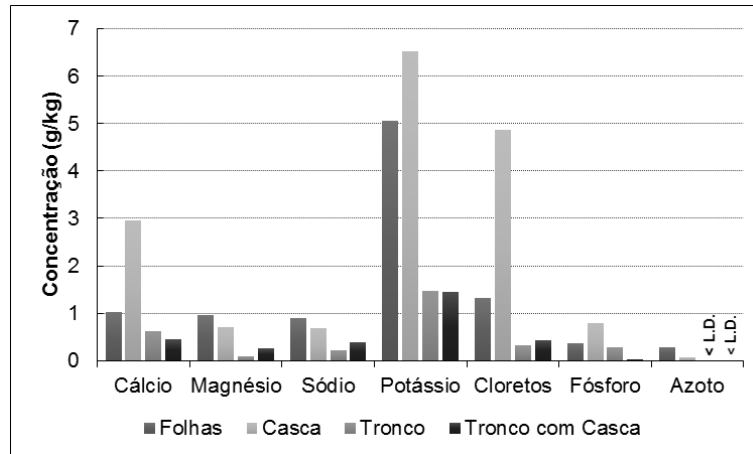


Figura 3.27: Análise de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}) para as diferentes partes do eucalipto.

A Figura 3.28 apresenta as concentrações de CQO para as diferentes frações do eucalipto. Verifica-se que o maior valor está na fração das folhas (182,09 g/kg_{biomassa}), e o valor mais baixo é o da casca (33,93 g/kg_{biomassa}), sendo este muito inferior ao valor máximo.

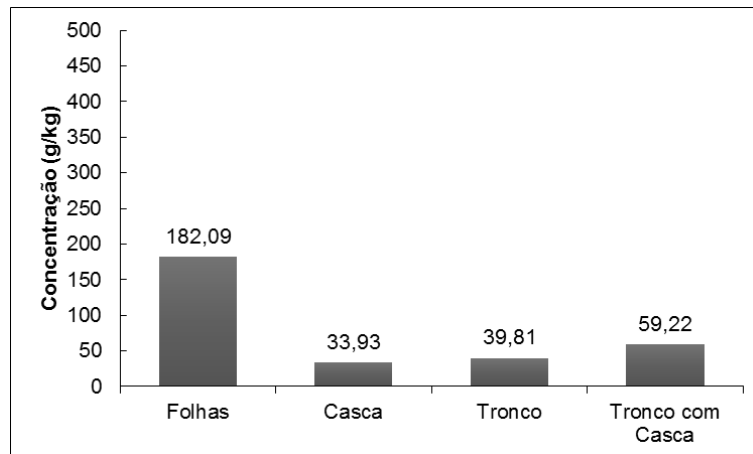


Figura 3.28: Análise do CQO (g/kg_{biomassa, bs}) para as diferentes partes do eucalipto.

3.3.3 CARVALHO

Na Figura 3.29 são apresentados os resultados obtidos na análise dos elementos solúveis (cloretos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo e azoto) para as diferentes partes do carvalho (folhas, troncos e cascas).

Para o elemento cálcio, verifica-se uma diferença entre as folhas e as restantes frações, e verifica-se também que as concentrações são mais elevadas nas cascas do que nos troncos. Portanto, a concentração mais elevada é a das folhas (6,85 g/kg_{biomassa}), e a mais baixa é a do tronco com diâmetro superior a 2 cm (1,17 g/kg_{biomassa}).

As concentrações de magnésio são mais baixas que as do cálcio, e não apresentam diferenças entre as frações do carvalho. Verifica-se que este elemento se encontra em maior quantidade nas cascas e em menor quantidade nos troncos, com a concentração mais elevada na casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (0,67 g/kg_{biomassa}), e a concentração mais baixa no tronco com diâmetro superior a 2 cm (0,15 g/kg_{biomassa}).

O sódio apresenta concentrações semelhantes às do magnésio, no entanto com valores mais baixos. A concentração de sódio mais elevada verifica-se nas folhas (0,81 g/kg_{biomassa}) e a mais baixa no tronco com diâmetro superior a 2 cm (0,10 g/kg_{biomassa}). Existe também uma tendência, na qual se verifica que as cascas têm concentrações superiores às dos troncos.

As concentrações de potássio são um pouco mais elevadas, quando comparadas com os restantes elementos (à exceção do cálcio que também possui concentrações acima de 1,00 g/kg_{biomassa}). Verifica-se que são as cascas, na generalidade, a apresentar os valores de concentração mais elevados, na ordem dos 4,00 g/kg_{biomassa}, e as folhas apresentam a concentração mais baixa, com um valor de 1,47 g/kg_{biomassa}.

A maior concentração de cloretos nas frações de carvalho encontra-se nas folhas, com um valor de 0,64 g/kg_{biomassa}, e com o valor mais baixo de concentração apresenta-se a casca resultante do descasque de troncos com diâmetro superior a 2 cm, com o valor aproximado de 0,10 g/kg_{biomassa}.

O fósforo apresenta variações não tendenciais para as diferentes partes do carvalho, como se pode observar na Figura 3.29. A concentração mais elevada é a da casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (0,75 g/kg_{biomassa}), e com a concentração de fósforo mais baixa apresenta-se o tronco com diâmetro superior a 2 cm (0,16 g/kg_{biomassa}).

Para o azoto, os valores de concentração são muito semelhantes entre as frações do carvalho. No entanto, para a casca e tronco com diâmetro superior a 2 cm, verificam-se valores muito baixos, estando a concentração de azoto da fração do tronco com diâmetro superior a 2 cm, abaixo do limite de deteção do método. Portanto, tendo em conta que existe uma concentração abaixo do limite de deteção do método para os troncos com diâmetro superior a 2 cm, verifica-se que a concentração mais baixa é a da casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm, com um valor de 0,15 g/kg_{biomassa}. Contrariamente, a concentração de azoto mais elevada é a dos troncos com diâmetro inferior a 2 cm, e tem um valor de 0,39 g/kg_{biomassa}.

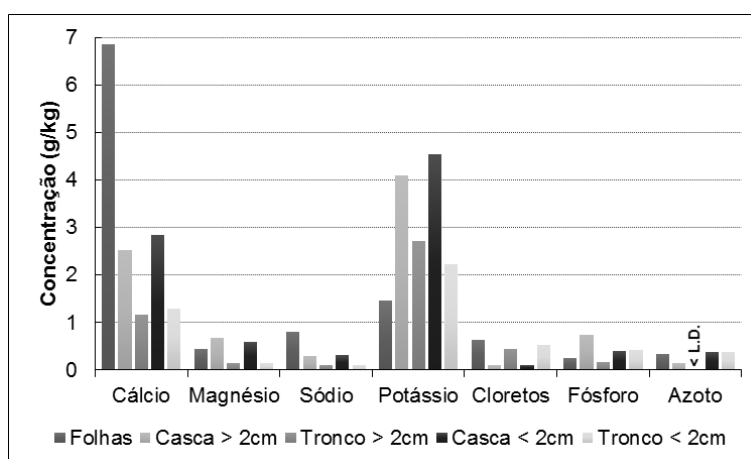


Figura 3.29: Análise de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}) para as diferentes partes do carvalho.

A Figura 3.30 apresenta as concentrações de CQO para as diferentes frações do carvalho. Estas concentrações são variáveis entre as frações, sendo os valores mais elevados para as

frações da casca e os mais baixos para as frações do tronco. A casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm é aquela que apresenta a concentração mais elevada (291,85 g/kg_{biomassa}) e a fração de tronco com diâmetro superior a 2 cm apresenta a concentração mais baixa, com um valor de 70,91 g/kg_{biomassa}.

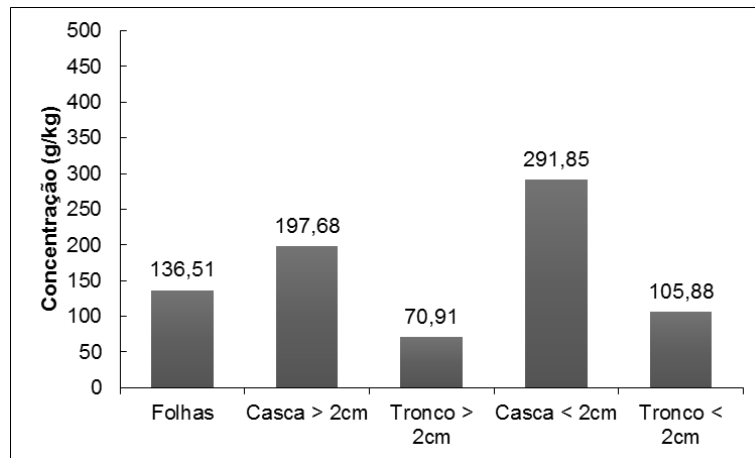


Figura 3.30: Análise do CQO (g/kg_{biomassa}, bs) para as diferentes partes do carvalho.

3.3.4 CASTANHEIRO

Na Figura 3.31 são apresentados os resultados obtidos na análise dos elementos solúveis (cloretos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo e azoto) para as diferentes partes do castanheiro (troncos e cascas).

Para o elemento cálcio apenas foi realizada a determinação da concentração para a casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm, pelo que não se pode fazer uma análise.

As concentrações de magnésio não apresentam diferenças significativas entre as diferentes frações, no entanto, do ponto de vista químico estas diferenças podem ser relevantes. Verifica-se que este elemento se encontra em concentrações mais elevadas nas cascas, e em concentrações mais baixas nos troncos. Tendo isto em consideração, e fazendo uma análise mais abrangente, verifica-se que a concentração mais elevada é a da casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm, com um valor de 0,67 g/kg_{biomassa}. Contrariamente, a concentração mais baixa deste elemento é a do tronco com diâmetro inferior a 2 cm com um valor de 0,10 g/kg_{biomassa}.

Para o sódio, a concentração mais elevada é a do tronco com diâmetro superior a 2 cm, com um valor de 0,74 g/kg_{biomassa} e a mais baixa é a do tronco com diâmetro inferior a 2 cm, com um valor de 0,10 g/kg_{biomassa}, como se pode verificar na Figura 3.31.

As concentrações de potássio são mais elevadas quando comparadas com os restantes elementos, como se pode observar na Figura 3.31. Verifica-se que a concentração mais elevada é a da casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm (7,76 g/kg_{biomassa}), e a mais baixa é a do tronco com diâmetro superior a 2 cm (2,53 g/kg_{biomassa}). Observa-se também uma tendência, ou seja, as cascas possuem concentrações mais elevadas que os troncos.

Os cloretos apresentam a maior concentração na casca de troncos com diâmetro inferior a 2 cm (0,52 g/kg_{biomassa}), e a sua concentração mais baixa para o tronco com diâmetro inferior a 2 cm (0,11 g/kg_{biomassa}).

A concentração de fósforo mais elevada apresenta-se para a casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm (0,18 g/kg_{biomassa}), e com a concentração mais baixa apresentam-se os troncos com diâmetro superior a 2 cm (0,09 g/kg_{biomassa}).

As concentrações de azoto são semelhantes para as diferentes partes do castanheiro, como se pode observar na Figura 3.31. Verifica-se que a concentração mais elevada é a da casca de

troncos com diâmetro inferior a 2 cm ($0,31 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$), e a mais baixa é a dos troncos com diâmetro superior a 2 cm ($0,22 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$).

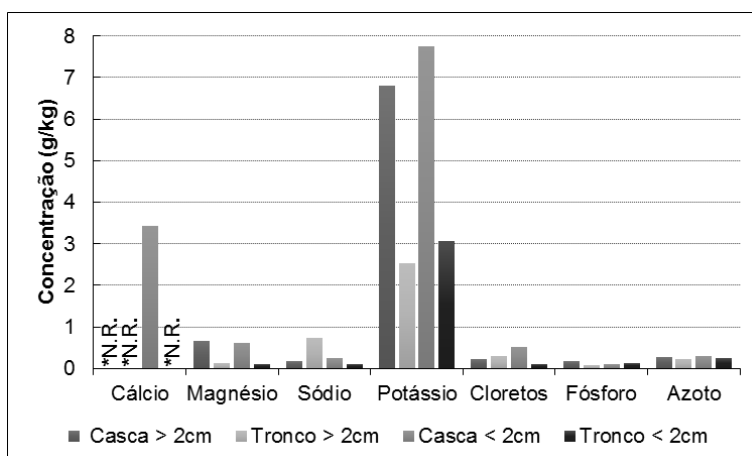


Figura 3.31: Análise de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa}}$, bs) para as diferentes partes do castanheiro.

***N.R.** – Não realizado

A Figura 3.32 apresenta as concentrações de CQO para as diferentes frações do castanheiro. Estas concentrações apresentam diferenças significativas entre os troncos e as cascas, sendo as cascas a apresentar valores mais altos, e muito superiores aos dos troncos. A fração de casca de troncos com diâmetro superior a 2 cm, apresenta um valor de CQO de $492,06 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$, sendo portanto o valor mais elevado. Contrariamente, é o tronco com diâmetro superior a 2 cm que apresenta o valor mais baixo de CQO ($61,97 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$).

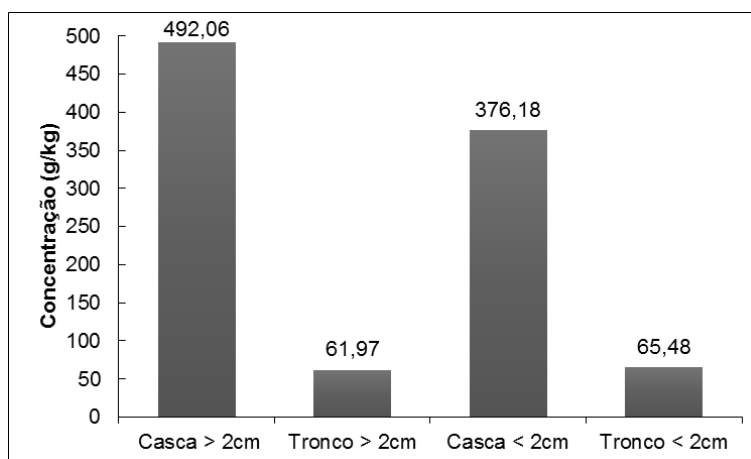


Figura 3.32: Análise do CQO ($\text{g/kg}_{\text{biomassa}}$, bs) para as diferentes partes do castanheiro.

3.3.5 CANAS E ARBUSTOS

Na Figura 3.33 são apresentados os resultados obtidos na análise dos elementos solúveis (cloretos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo e azoto) para a giesta, o tojo e as canas.

Para o elemento cálcio, verifica-se uma diferença mais significativa para a giesta, sendo que esta apresenta uma concentração mais elevada ($6,60 \text{ g/kg}_{\text{biomassa}}$). As canas apresentam valores de concentração intermédios e o tojo apresenta as concentrações mais baixas, sendo a

fração de tojo com diâmetro superior a 5mm a que apresenta o valor mais baixo (0,48 g/kg_{biomassa}).

As concentrações de magnésio são semelhantes para os diferentes tipos de biomassa, como se pode observar na Figura 3.33. O valor mais elevado de concentração é o dos topos de canas (0,66 g/kg_{biomassa}), e o valor mais baixo é o do tojo com diâmetro superior a 5 mm (0,24 g/kg_{biomassa}). Para o tojo, a concentração mais elevada é a da fração com diâmetro inferior a 5 mm, e para as canas, são os topos que apresentam a maior concentração.

As concentrações de sódio são mais elevadas para as frações de tojo, sendo as ramificações de tojo com diâmetro inferior a 5 mm a apresentarem o valor mais elevado de concentração (3,49 g/kg_{biomassa}). Contrariamente, são os troncos de canas que apresentam uma concentração mais baixa, com um valor de 0,32 g/kg_{biomassa}. Neste caso existe uma grande diferença em termos de concentração entre o tojo, a giesta e as canas, uma vez que este apresenta concentrações acima de 1,00 g/kg_{biomassa}.

As concentrações de potássio são mais elevadas que as dos outros elementos, como se pode ver na Figura 3.33. Verifica-se que as canas apresentam concentrações muito elevadas, na gama 30,00-35,00 g/kg_{biomassa}. Contrariamente, a concentração mais baixa é a do tojo com diâmetro superior a 5mm, sendo de apenas 1,13 g/kg_{biomassa}.

Os cloretos apresentam o menor valor de concentração para o tojo com diâmetro superior a 5mm (1,14 g/kg_{biomassa}), e o valor de concentração mais elevado para os troncos de canas (10,53 g/kg_{biomassa}). Fazendo uma análise exclusiva ao tojo, verifica-se uma concentração mais elevada para a fração com diâmetro inferior a 5 mm. Para as canas, pode observar-se uma concentração de cloretos superior para os troncos.

O menor valor de concentração para o fósforo é o do tojo com diâmetro superior a 5 mm (0,16 g/kg_{biomassa}), e o valor de concentração mais elevado é o dos topos de canas (3,19 g/kg_{biomassa}). Para o tojo, verifica-se que a fração com diâmetro inferior a 5 mm possui uma concentração de fósforo mais elevada. Para as canas, são os topos que apresentam a maior concentração.

A concentração de azoto apresenta o seu maior valor nos topos de canas (1,02 g/kg_{biomassa}), e o valor mais baixo no tojo com diâmetro superior a 5 mm (0,27 g/kg_{biomassa}). O tojo apresenta uma concentração mais elevada para a fração inferior a 5 mm de diâmetro, e as canas apresentam um valor de concentração mais elevado para os topos, como se pode observar na Figura 3.33.

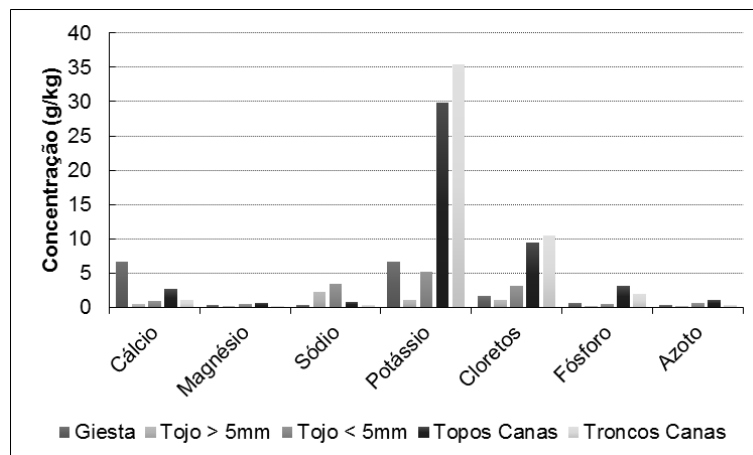


Figura 3.33: Análise de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}) para as diferentes espécies de arbustos e canas, e respetivas partes (tojo e canas).

A Figura 3.34 apresenta as concentrações de CQO para as diferentes espécies de herbáceas. O CQO para os arbustos e as canas apresenta uma grande variação de valores, contudo não muito diferentes entre si. A giesta é o tipo de biomassa que apresenta a

concentração de CQO mais elevada (194,15 g/kg_{biomassa}), e com o valor mais baixo encontra-se o tojo com diâmetro inferior a 5 mm (67,71 g/kg_{biomassa}).

No que respeita ao tojo o valor mais elevado é o das ramificações com diâmetro superior a 5 mm. Para as canas são os topos que apresentam uma maior carência química de oxigénio.

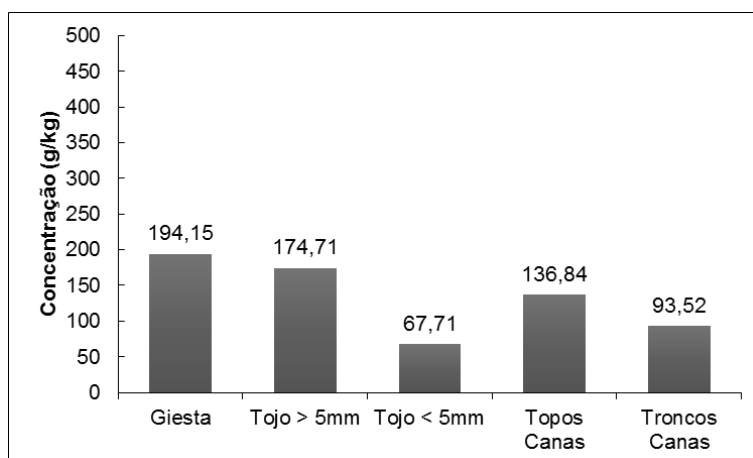


Figura 3.34: Análise do CQO (g/kg_{biomassa, bs}) para as diferentes espécies de arbustos e canas, e respetivas partes (tojo e canas).

3.3.6 AMOSTRAS APÓS PROCESSO DE TORREFAÇÃO

Na Figura 3.35 são apresentados os resultados obtidos na análise dos elementos solúveis (cloretos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo e azoto) dos quatro tipos de biomassa selecionados, após o processo de torrefação (giesta, pinheiro destocado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm, troncos de canas e mistura de tronco com casca de eucalipto).

A giesta é a amostra que apresenta maior destaque em termos de concentração de cálcio após o processo de torrefação, uma vez que tem uma concentração superior a 1,50 g/kg_{biomassa} (1,67 g/kg_{biomassa}). As restantes amostras apresentam concentrações inferiores, sendo os troncos de canas a apresentarem a concentração mais baixa, com um valor de 0,11 g/kg_{biomassa}.

As concentrações de magnésio são pouco variáveis entre as diferentes espécies de biomassa torreficadas, uma vez que estão entre 0,05-0,45 g/kg_{biomassa}. A concentração mais elevada é a do pinheiro destocado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (0,42 g/kg_{biomassa}), e mais baixa é a dos troncos de canas (0,06 g/kg_{biomassa}).

Para o sódio não são apresentados quaisquer tipo de valores, uma vez que a sua concentração está abaixo do limite de deteção do método (L.D. = 0,32 g/kg).

A concentração de potássio é visivelmente mais elevada para os troncos de canas torreficados, em comparação com as restantes espécies, tendo um valor de 25,87 g/kg_{biomassa}. Em contrapartida, o valor deste elemento encontra-se abaixo do limite de deteção (L.D. = 0,07 g/kg) para a mistura de tronco com casca de eucalipto torreficada.

O valor de concentração de cloretos para os troncos de canas é o mais elevado das quatro espécies, sendo este de 18,44 g/kg_{biomassa}. Contrariamente, e com um valor muito mais baixo deste elemento (0,19 g/kg_{biomassa}) apresenta-se o pinheiro destocado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

A concentração de fósforo para os troncos de canas é a mais elevada, contudo próxima da das restantes espécies, e tem um valor de 2,54 g/kg_{biomassa}. Com a concentração mais baixa apresenta-se a mistura de tronco com casca de eucalipto, com o valor de 0,05 g/kg_{biomassa}.

Para o azoto não existe muita variação entre os valores de concentração dos tipos de biomassa torreficados, uma vez que variam entre 0,09 g/kg_{biomassa} e 0,26 g/kg_{biomassa}. O valor de

concentração mais elevado é novamente representado pelos troncos de canas (0,26 g/kg_{biomassa}), e o mais baixo pelo pinheiro destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (0,09 g/kg_{biomassa}).

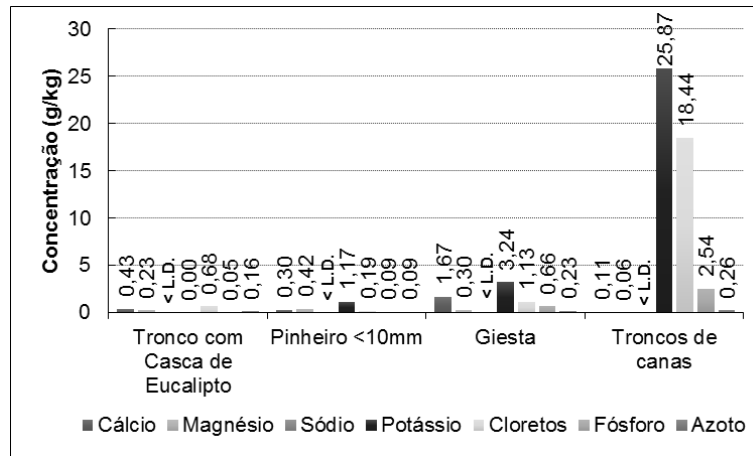


Figura 3.35: Análise de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}) para as espécies de biomassa analisadas, após o processo de torrefação (L.D. (Na) = 0,32 g/kg e L.D. (K) = 0,07 g/kg).

3.3.7 ANÁLISE DAS QUATRO ESPÉCIES DE BIOMASSA ANALISADAS, ANTES E APÓS O PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A Figura 3.36 apresenta os valores de concentração dos elementos solúveis para a fração de tronco com casca de eucalipto, antes e após o processo de torrefação. Verifica-se que para a fração de tronco com casca de eucalipto, as concentrações de cálcio, magnésio, sódio e potássio diminuíram após o processo, sendo que as concentrações de sódio e de potássio se encontram abaixo do limite de deteção do método. No entanto, as concentrações de cloretos, fósforo e azoto aumentaram.

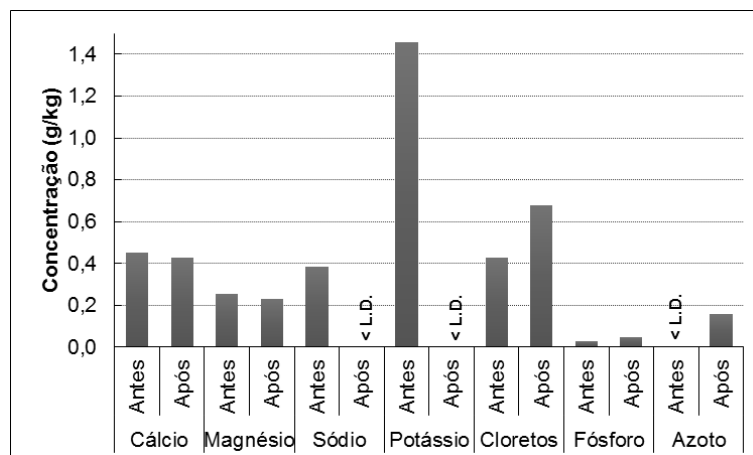


Figura 3.36: Comparação das concentrações de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}), antes e após o processo de torrefação na fração de tronco com casca de eucalipto (L.D. (Na) = 0,32 g/kg; L.D. (K) = 0,07 g/kg).

A Figura 3.37 apresenta os valores de concentração dos elementos solúveis para o pinheiro destrozado mecanicamente com diâmetro de partículas inferior a 10 mm, antes e após o processo de torrefação. Verifica-se que as concentrações não apresentam muitas variações antes e após o processo, contudo existe um aumento nas concentrações de magnésio, potássio, cloretos, fósforo e azoto. Contrariamente, verifica-se diminuição apenas para as

concentrações de cálcio e sódio, sendo que esta última se encontra abaixo do limite de detecção do método.

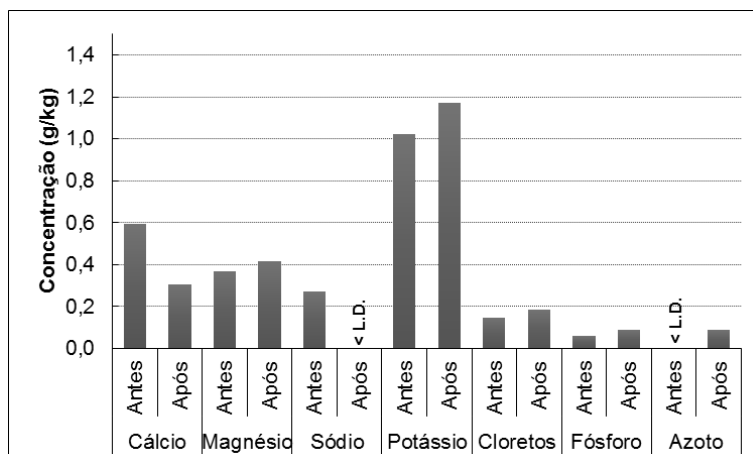


Figura 3.37: Comparação das concentrações de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}), antes e após o processo de torrefação no pinheiro destrozado mecanicamente com partículas de diâmetro inferior a 10 mm (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).

A Figura 3.38 apresenta os valores de concentração dos elementos solúveis para a giesta antes e após o processo de torrefação. Verificam-se valores de cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloretos e azoto, mais baixos após o processo, no entanto, e ainda que não seja significativo, há um aumento na concentração fósforo.

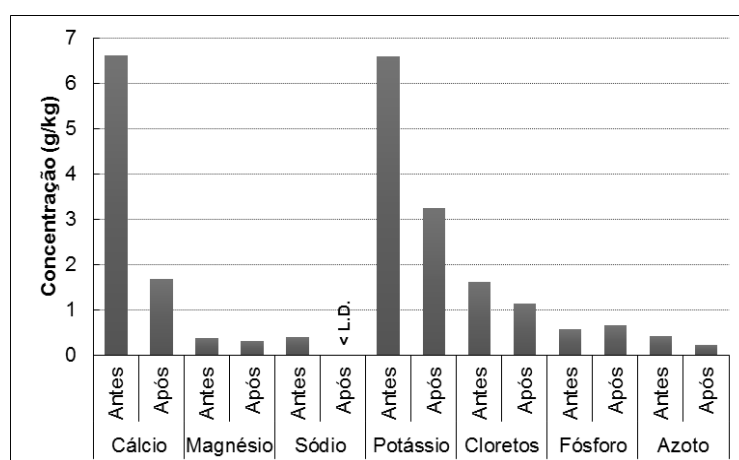


Figura 3.38: Comparação das concentrações de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs}), antes e após o processo de torrefação na giesta (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).

A Figura 3.39 apresenta os valores de concentração dos elementos solúveis para os troncos de canas, antes e após o processo de torrefação. Apresentam-se variações significativas nas concentrações antes e após o processo, nomeadamente para o potássio e os cloretos. Observa-se uma redução nas concentrações de cálcio, magnésio, sódio, potássio e azoto, e um aumento nas concentrações de cloretos e fósforo. Contudo, a concentração de cloretos deveria diminuir ao invés de aumentar.

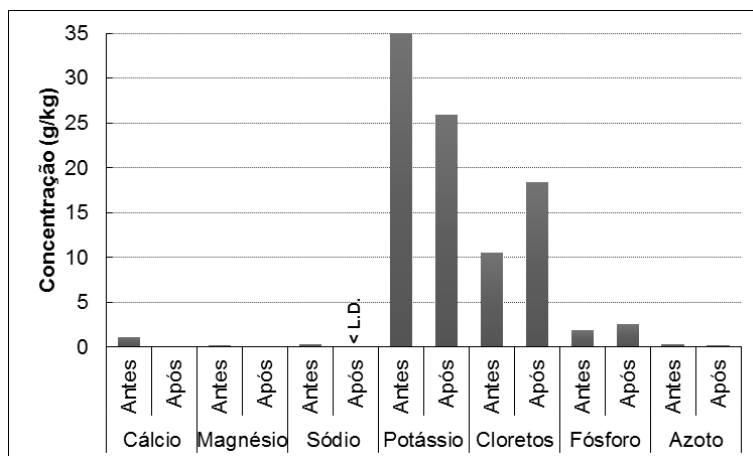


Figura 3.39: Comparação das concentrações de elementos solúveis ($\text{g/kg}_{\text{biomassa, bs}}$), antes e após o processo de torrefação nos troncos de canas (L.D. (Na) = 0,32 g/kg).

3.3.8 CARBONIZADO DE MADEIRA COMERCIAL

A Figura 3.40 apresenta os valores da concentração dos elementos solúveis para o carbonizado de madeira comercial, no entanto, neste caso não foram realizadas as determinações das concentrações de cálcio.

Verifica-se que as concentrações de magnésio para as amostras de carbonizado apresentam uma tendência crescente da amostra I para a amostra III, com valores de $0,05 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$ e $0,54 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$, respetivamente.

O sódio apresenta também uma tendência crescente da amostra I para a amostra III, com valores de $0,23 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$ e $0,80 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$, respetivamente.

Para o potássio, as concentrações são muito elevadas, quando comparadas com os restantes elementos. Verifica-se que não existe qualquer tipo de tendência, uma vez que o valor mais elevado é o da amostra II ($11,02 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$) e o mais baixo é o da amostra III ($1,12 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$).

As concentrações de cloretos para as amostras de carbonizado comercial apresentam uma tendência crescente da amostra I para a amostra III, com valores de $0,20 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$ e $1,27 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$, respetivamente.

Para o fósforo não se verifica nenhuma tendência, ou seja, a concentração mais elevada deste nutriente é a da amostra II ($1,34 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$), seguindo-se da amostra III ($0,68 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$), e com o valor mais baixo apresenta-se a amostra I ($0,18 \text{ g/kg}_{\text{carbonizado}}$).

As concentrações de azoto orgânico das três frações de carbonizado encontram-se abaixo do limite de deteção do método, o que seria de prever, visto toda a matéria orgânica ter sido eliminada durante a carbonização.

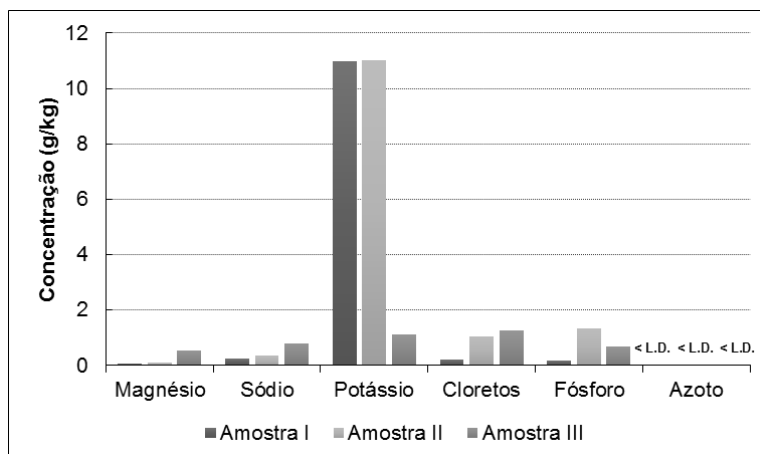


Figura 3.40: Análise de elementos solúveis (g/kg_{carbonizado, bs}) nas amostras de carbonizado de madeira comercial.

3.3.9 ANÁLISE DE ELEMENTOS SOLÚVEIS DAS ESPÉCIES/FRAÇÕES DE BIOMASSA ANALISADAS

Na Tabela 3.2 são apresentados todos os dados da análise de elementos solúveis para os diferentes tipos de biomassa. Desta forma é possível fazer uma comparação entre eles para os seguintes elementos: cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloretos, fósforo, azoto e carência química de oxigénio.

Verificam-se concentrações de cálcio mais elevadas no carvalho e no castanheiro, quando comparados com os restantes tipos de biomassa. Para o magnésio, as concentrações mais elevadas verificam-se nas frações de eucalipto (folhas e casca), contudo, é para este tipo de biomassa que se verifica também a concentração mais baixa deste elemento, neste caso na fração de tronco. O sódio, o potássio, os cloretos, e o fósforo apresentam as maiores concentrações nas canas, giesta e tojo, sendo que o sódio é mais concentrado nas frações do tojo, e o potássio, os cloretos e o fósforo nas frações das canas. As concentrações de azoto são pouco variáveis, existindo até alguns tipos de biomassa com valores de azoto abaixo do limite de deteção do método, no entanto, os topos de canas apresentam um valor elevado, quando comparados com os restantes tipos de biomassa.

A carência química de oxigénio apresenta valores muito variáveis, e vão desde os 30,00 g/kg_{biomassa}, até quase aos 500,00 g/kg_{biomassa}, sendo a concentração da casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm a mais elevada, e a da casca de eucalipto a mais baixa.

Tabela 3.2: Comparação dos tipos de biomassa/frações analisados, em termos de concentração de elementos solúveis (g/kg_{biomassa, bs})

		Cálcio	Magnésio	Sódio	Potássio	Cloretos	Fósforo	Azoto	CQO	
Eucalipto	Folhas	1,03	0,97	0,89	5,06	1,32	0,37	0,29	182,09	
	Casca	2,97	0,70	0,69	6,52	4,86	0,80	0,06	33,93	
	Tronco	0,62	0,09	0,23	1,47	0,32	0,28	< L.D.	40,49	
	Tronco + casca [39]	0,45	0,26	0,39	1,46	0,43	0,03	< L.D.	59,22	
	<10mm [39]	0,65	0,30	0,31	2,06	0,49	0,12	< L.D.	57,27	
Pinheiro	<10mm [39]	0,59	0,37	0,27	1,02	0,15	0,06	< L.D.	110,28	
Carvalho	Folhas	6,85	0,44	0,80	1,47	0,64	0,25	0,33	136,51	
	>2cm	Casca	2,52	0,67	0,29	4,09	0,10	0,75	0,15	197,68
		Tronco	1,17	0,15	0,10	2,73	0,45	0,16	< L.D.	70,91
	<2cm	Casca	2,85	0,60	0,31	4,54	0,11	0,40	0,37	291,85
		Tronco	1,29	0,16	0,10	2,24	0,53	0,42	0,40	105,88
Castanheiro	>2cm	Casca	*N.R.	0,68	0,19	6,81	0,22	0,18	0,27	492,06
		Tronco	*N.R.	0,14	0,74	2,53	0,31	0,09	0,22	61,97
	<2cm	Casca	3,44	0,62	0,25	7,76	0,53	0,11	0,31	376,18
		Tronco	*N.R.	0,10	0,10	3,07	0,11	0,13	0,26	65,48
Giesta		6,60	0,38	0,40	6,60	1,60	0,58	0,41	194,15	
Tojo	>5mm	0,48	0,24	2,21	1,13	1,14	0,16	0,27	174,71	
	<5mm	0,98	0,48	3,49	5,14	3,19	0,51	0,60	67,71	
Canas	Topos	2,71	0,66	0,76	29,88	9,39	3,19	1,02	136,84	
	Troncos	1,11	0,26	0,32	35,40	10,53	1,96	0,34	93,52	

*N.R. – Não realizado

< L.D. – Inferior ao limite de deteção do método

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisados diferentes tipos de amostras de biomassa com potencial para aplicação em sistemas e conversão de energia, em particular por tecnologia de conversão termoquímica. Para além das propriedades físicas como a distribuição de tamanhos em resultado de processos de destroçamento mecânico, foram analisadas propriedades termoquímicas como o teor de humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. Foi ainda analisado o teor de alguns elementos químicos solúveis e a carência química de oxigénio, como parâmetros que podem ter interesse como indicadores do comportamento da biomassa durante a conversão energética.

Os resultados obtidos mostraram que existe uma variação entre as características de diferentes tipos de biomassa, e até mesmo de diferentes granulometrias para uma mesma espécie de biomassa.

Relativamente ao processo de destroçamento mecânico da biomassa, verifica-se que para a biomassa florestal residual (ramos e folhas) derivada do abate de eucalipto e de pinheiro, produz uma distribuição de tamanhos de partícula em que a maior percentagem mássica se encontra na granulometria de 2,00-4,75 mm para ambas as espécies.

Em termos das relações estabelecidas entre a casca e o tronco das espécies analisadas (eucalipto, carvalho e castanheiro), verifica-se que o tronco representa sempre a maior percentagem mássica da biomassa.

Relativamente aos teores de humidade obtidos, importa referir que não são os teores de humidade reais que a biomassa apresenta após recolha na floresta. Uma vez que as amostras foram guardadas e trituradas mecanicamente, sendo algumas delas secas ao ar, como por exemplo a biomassa florestal residual (ramos e folhas) derivada do abate de eucalipto e de pinheiro. Consequentemente, os valores de humidade devem ser observados enquadrados na metodologia de preparação de amostras utilizada. No entanto, os valores de humidade determinados foram necessários para fazer as correcções das outras variáveis analisadas, para uma base seca.

Para a biomassa florestal residual (ramos e folhas) derivada do abate de eucalipto e de pinheiro, triturada para tamanhos de partícula inferior a 10 mm, verifica-se que o teor de voláteis mais elevado foi observado para o eucalipto, o que é indicativo de que a componente de combustão em fase gasosa será mais significativa do que no caso do pinheiro. Por outro lado, o teor de cinzas do eucalipto é superior ao observado para o pinheiro, e consequentemente, durante a combustão de eucalipto a produção de cinzas será superior.

Quando comparamos as várias componentes (tronco, casca, folhas) das várias espécies de biomassa analisadas, quer a biomassa florestal residual (ramos e folhas) derivada do abate de eucalipto e de pinheiro, quer as podas de árvores como o carvalho e castanheiro, quer os arbustos como as giestas e tojo, ou a gramínea cana comum, verifica-se que o teor de voláteis, cinzas e carbono fixo são bastante variáveis. De particular interesse é o teor de cinzas, pois influencia o processo de combustão uma vez que tem implicações como a corrosão dos equipamentos, e a quantidade de cinzas produzidas durante o processo que será necessário gerir de forma ambientalmente adequada (ex: corretivo dos solos). No caso do eucalipto é a casca que apresenta o maior teor de cinzas, seguido pelas folhas. No caso do carvalho são as folhas que apresentam o maior teor de cinzas, seguido da casca. No caso das árvores (eucalipto, pinheiro, carvalho e castanheiro) a madeira do tronco é sempre a fracção que apresenta menores teores de cinzas. As

canas foram o tipo de biomassa que apresentou o maior teor de cinzas quando se considera a planta na sua totalidade, e portanto o tipo de biomassa que poderá apresentar problemas mais significativos durante o processo de combustão.

Do ponto de vista de elementos químicos solúveis, e da sua importância no processo de conversão termoquímica da biomassa, uma vez que a solubilidade destes elementos químicos pode ser utilizada como um indicador da sua reatividade e disponibilidade durante o processo de combustão, sendo também relevante do ponto de vista da posterior gestão de cinzas produzidas durante o processo de combustão, verifica-se que os vários tipos de biomassa apresentam características distintas. Entre os elementos solubilizados em maior concentração encontram-se o K, Ca e Cl (medido como Cl⁻). De particular importância neste contexto apresentam-se as canas, em que os valores de K e Cl⁻ são relativamente elevados quando comparados com os observados para os outros tipos de biomassa. Para a biomassa derivada de árvores como o eucalipto, carvalho ou castanheiro, é nas folhas ou na casca que é observada a concentração mais elevada de elementos solúveis, e daí a necessidade de ponderar a utilização destas frações da biomassa em processos de conversão termoquímica, de acordo com os elementos solúveis prejudiciais ao desenvolvimento destes processos.

Um carbonizado ideal para conversão termoquímica deveria, teoricamente, ser rico em carbono fixo e consequentemente ter baixos teores de cinzas e voláteis, e possuir também baixos teores de humidade que são propícios ao processo. As amostras de carbonizado de madeira comercial analisadas apresentam teores de humidade elevados quando comparados com a biomassa não carbonizada, à exceção da amostra III que apresenta um valor comparável a esta. Os teores de cinzas são também muito elevados quando comparados com a biomassa não carbonizada, o que terá consequências na futura aplicação das cinzas resultantes da conversão termoquímica deste carbonizado. Em contrapartida, os teores de matéria volátil são muito baixos, o que seria de esperar, uma vez que estes carbonizados já foram sujeitos a desvolatilização durante o processo de carbonização. Os teores de carbono fixo apresentam valores muito variáveis, sendo a amostra I a que mais se aproxima de um valor teoricamente aceitável para um carbonizado. Os elementos solúveis apresentam também valores baixos e comparáveis aos da biomassa não carbonizada, apresentando-se até um valor de azoto inferior ao limite de deteção do método.

Deste modo, a amostra que mais se aproxima de um carbonizado ideal é a amostra I, dado que apresenta os teores de cinzas e voláteis mais baixos, contudo, o seu teor de humidade é elevado.

Perspetivas futuras

Em termos de perspetivas futuras, a biomassa é um recurso energético com potencial de valorização, e está disponível em diversas regiões do país. No entanto, é importante ter um conhecimento adequado dos vários tipos de biomassa como combustível, de modo tornar eficiente a tecnologia, e como tal é necessária a sua caracterização. No que diz respeito ao tratamento por torrefação, é necessário que este seja adequado a cada tipo de biomassa, para que se consigam obter melhores resultados.

Deste modo, nas centrais de produção de energia térmica e elétrica a biomassa é um potencial substituto dos combustíveis fósseis, uma vez que tem um poder calorífico razoável e encontra-se amplamente dispersa e acessível, sendo assim considerada um recurso renovável muito promissor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bärnthaler G., Zischka M., Haraldsson C., Obernberger I., “*Determination of major and minor element content in solid biofuels*”. Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems - Graz University of Technology (Graz - Austria), Institute for Analytical Chemistry - Graz University of Technology (Graz - Austria), and Swedish National Testing and Research Institute (Boras – Sweden).

Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., Ruud van Ommen, J., “Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 34 (2008) 633-666.

Carvalho, José Infante da Câmara Lopo - “Avaliação do potencial de produção de Biogás a partir de Biomassa proveniente de Culturas dedicadas e de Lamas de ETAR”. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, 2010. Tese de Mestrado em Engenharia de Sistemas Bioenergéticos.

Centro da Biomassa para a Energia. “Utilização da biomassa florestal residual para aproveitamento energético”. Centro da Biomassa para a Energia - Miranda do Corvo (2008).

Chen, W. & Kuo, P., “Torrefaction of Various Biomass Materials and its impact on Lignocellulosic Structure Simulated by a thermogravimetry”, In Elsevier, ed. *Energy*. 35th ed. Taiwan: Elsevier, (2010) 2580- 86.

Colophon, “*Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations*”, Zg Petten: ECN Biomass (2005).

Davison, Brian H., “IB IN DEPTH: Special Section on Advances in Biomass Characterization Technology - Overview: The Increasing Importance and Capabilities of Biomass Characterization”. BioEnergy Science Center, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee (United States) INC. Vol.8 nº 4 (August 2012).

Deng I., Zhang T., Che D., “*Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass*”. *Fuel Processing Technology*, Vol.106 (2013) 712–720.

DGGE (Direção Geral de Geologia e Energia), “Caracterização Energética Nacional” (2010). Disponível em: <http://www.dgeg.pt/>, consulta a 27 de Fevereiro de 2013.

“Ecologia: o ciclo do carbono na atmosfera” (imagem). Disponível em: <http://www.presenteparahomem.com.br/ecologia-o-ciclo-do-carbono-na-atmosfera/>, consulta a 28 de Fevereiro de 2013.

EUBIA (European Biomass Industry Association). Disponível em: www.eubia.org, consulta a 27 de Fevereiro 2013.

EN ISO 15705: “*Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) — Small-scale sealed-tube method*”, 2002.

EN ISO 11885: “*Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*”, 2009.

Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., “*Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition*”, *Analytica Chimica Acta*, Vol.544 (2005) 191-198.

Kaliyan, N. & Morey, R., “*Factors affecting strength and durability of densified biomass products*” In Elsevier, ed. *Biomass & Bioenergy*. 33rd ed. Minnesota: Elsevier (2009) 337-59.

Khan, A.A., Jong, W., Jansensrg, P.J., Spliethoff, H., “*Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*”, *Fuel Processing Technology*, Vol.90 (2008) 21-50.

Jenkins, B.M., Bakker, R.R., Wei, J.B., “*On the Properties of Washed Straw*”, *Biomass & Bioenergy*, Vol.10 (1996) 177-200.

Jenkins, B.M., Baxter, L.H., Miles Jr., T.R., Miles, T.R., “*Combustion properties of biomass*”, *Fuel Processing Technology*, Vol.54 (1998) 17-46.

Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D., Bakker, R.R., “*Biomass Leachate Treatment by Reverse Osmosis*”. *Fuel Processing Technology*, Vol.81 (2003) 223-246.

Loo, S.V., Koppejan, J., “*The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*”, London: Earthscan, cop. (2008).

Magalhães, Álvaro – “*Pelletes de biomassa florestal em Portugal*”. ANPEB (Associação Nacional de Pellets Energéticas de Biomassa) (Junho de 2010).

McKendry, P., “*Energy production from biomass (part 1): overview of Biomass*”, *Bioresource Technology*, Vol.83 (2002a) 37-46.

NREL (National Renewable Energy Laboratory) - “*Biomass Energy Basics*”, Disponível em: http://www.nrel.gov/learning/re_biomass.html, consulta a: 28 Janeiro de 2013.

Ogada, T., Werther, J., “*Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed*”, *Fuel*, Vol.75 (1996) 617-626.

Oliveira, J.F.S., Mendes, B., Lapa N., “*Resíduos: Gestão, Tratamento e sua Problemática em Portugal*”, Lidel - Edições Técnicas Lda., Lisboa (2009).

Pelletslar – “*O que são pellets?*”. Disponível em: <http://www.pelletslar.com/?pID=33&sellID=33|44>, consulta a 26 de Fevereiro de 2013.

Pires, Rui Miguel – “*Biomassa*”. Jovem Socialista (Alternativas Energéticas: O biocombustível, o biogás e a biomassa sólida). Aveiro. Nº 406 (2008). Pág. 4.

Portal das Energias Renováveis – “*Biomassa - Conceitos - Tecnologias: Biomassa sólida*”. Disponível em:

http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=3&ID_area=2&ID_sub_area=2, consulta a 26 de Fevereiro de 2013.

Quaak, P., Knoef, H., Stassem, H., “*Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies*”, Washington D.C.: The International Bank for Reconstruction and Development/The World Bank, cop. (1999) 422.

Rosillo-Calle, F., Groot, P., Hemstock, S. e Woods, J., “The biomass assessment handbook – Bioenergy for a sustainable environment”, Earthscan, Cornwall (2007).

Ryu, C., Yang, Y.B., Khor, A., Yates, N.E., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., “*Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments – fuel type, equivalence ratio and particle size*”, Fuel, Vol.85 (2006) 1039-1046.

Saião, Maria Guadalupe Conde de Melo – “Implementação de uma central a biomassa - análise de sustentabilidade ambiental e económica”. Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2009. Tese de mestrado.

Santos, Fernando A., “*Biocombustíveis: prós e contras*”, (2008). Disponível em: <http://home.utad.pt/~fsantos/pub-fas/Biocombustiveis.pdf>, consulta a 16 de Janeiro de 2013.

Sheng, C., Azevedo, J.L.T., “*Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*”, Biomass & Bioenergy, Vol.28 (2005) 499-507.

Silva, David Filipe Ramos – “Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível”. Aveiro: Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, 2009. Tese de Mestrado.

Speight, J., “*Synthetic Fuels Handbook: properties, process and performance*”, New York: McGraw HILL P.433 (2008).

Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Washington: APHA (1999).

Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A., Ptasiński K.J., “Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review”, Biomass and bioenergy, Vol.35 (2011) 3748-3762.

Teixeira, R. C. R. G. – “Efeito das propriedades da biomassa na combustão em leito fluidizado”. Aveiro: Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, 2013. Tese de Mestrado.

Uslu A., Faaij A., Bergman P.C.A., “Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation”, Energy, Vol.33 (2008) 1206-223.

Van Essendelft, D.T., Zhou X., Kang B.S.-J., “*Grindability determination of torrefied biomass materials using the Hybrid*”. Fuel, Vol.105 (2013) 103-111.

Van Loo, S. e Koppejan, J., “Handbook of biomass combustion and cofiring”, International Energy Agency. The Netherlands (2002).

Van Loo, S. e Koppejan, J., "Handbook of biomass combustion and cofiring", S. Van Loo and J. Koppejan (Eds.), Twente University Press. The Netherlands (2003).

Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C., "An overview of the chemical composition of biomass", Fuel, Vol.89 (2010) 913–933.

Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C., Morgan T., "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass". Fuel, Vol.94 (2012) 1–33.

Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C., "An overview of the composition and application of biomass ash Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification", Fuel; in press 2012.

Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C., "An overview of the composition and application of biomass ash Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges", Fuel; in press 2012.

Vassilev S., Menendez R., Alvarez D., Borrego A.G., "Multicomponent utilization of fly ash: Dream or Reality". University of Kentucky (2001).

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z., "Combustion of agricultural residues", Progress in Energy and Combustion Science, Vol.26 (2000) 1-27.

White, Eric M. – "Woody Biomass for Bioenergy and Biofuels in the United States - A Briefing Paper". Corvallis: Department of Forest Engineering, Resources and Management, College of Forestry, Oregon State University, 2010. General Technical Report PNW-GTR-825.

Yang, Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., "Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviors of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds", Fuel, Vol.83 (2004) 1553-1562.

ANEXO A – PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS

A1 - DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO COMBUSTÍVEL (PINHEIRO E EUCALIPTO)

(Determinação da distribuição de granulometrias para o combustível)

Material

- Crivos:
 - 4,75 mm
 - 2 mm
 - 1 mm
 - 0,5 mm
 - 0,25 mm
- Balança de precisão 0,01 g
 - Marca: BP 3100 S - Sartorius

Procedimento experimental

- Limpar os crivos com ar comprimido;
- Selecionar uma amostra significativa de pinheiro/eucalipto já triturado;
- Pesar os diferentes crivos e registar os respetivos pesos;
- Passar cerca de 500 g de amostra de pinheiro/eucalipto pelos diferentes crivos, do maior para o mais pequeno, de forma a fazer a separação granulométrica;
- Pesar as porções de pinheiro/eucalipto que ficaram retidas em cada um dos crivos e registar os respetivos pesos;
- Calcular as respetivas percentagens de pinheiro/eucalipto retidas em cada crivo;

Cálculos:

Fórmula para o cálculo da distribuição granulométrica (percentagem):

$$DG (\%) = \frac{m_{\text{PINHEIRO/EUCALIPTO}}}{m_{\text{TOTAL}}} \times 100 \quad (\text{Eq. A-1})$$

Onde:

$m_{\text{PINHEIRO/EUCALIPTO}}$ - massa de pinheiro ou massa de eucalipto de uma determinada classe granulométrica

m_{TOTAL} – massa total de pinheiro ou eucalipto usada para a distribuição

A2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE

(Método adaptado da norma “CEN/TS 14774-1” de Agosto de 2004)

Material

- Tabuleiros de alumínio
- Estufa de precisão $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Marca: WTC binder
- Balança de precisão 0,01 g
 - Marca: BP 3100 S - Sartorius
- Exsicadores

Procedimento experimental

- Definir as amostras a analisar;
- Selecionar os tabuleiros necessários para realizar a pesagem de todas as amostras (de biomassa normal e torrificada);
- Pesar os vários tabuleiros, e registar os respetivos os pesos;
- Fazer três réplicas para cada tipo de biomassa, e colocar as amostras previamente tratadas nos respetivos tabuleiros já identificados;
- Registar os pesos das amostras nos tabuleiros;
- Colocar as amostras numa estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas;
- Ao fim de 2 horas, retirar os tabuleiros da estufa e colocar durante 30/40 minutos em exsicadores com sílica, de forma a arrefecer as amostras sem ganhos de humidade;
- Registar os pesos das amostras nos tabuleiros;
- Colocar as amostras novamente na estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora;
- Ao fim de 1 hora, retirar os tabuleiros da estufa e colocar durante 30/40 minutos em exsicadores com sílica, de forma a arrefecer as amostras sem ganhos de humidade;
- Registar os pesos das amostras nos tabuleiros após esta hora;
- Colocar as amostras na estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cerca de 24 horas para garantir que ficam totalmente secas;
- Ao fim das 24 horas, retirar os tabuleiros da estufa e colocar durante 30/40 minutos em exsicadores com sílica, de forma a arrefecer as amostras sem ganhos de humidade;
- Registar os pesos das amostras nos tabuleiros;
- Armazenar as amostras em sacos para futuras análises;

Cálculos:

Fórmula para cálculo do teor de humidade:

$$H (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Eq. A-2})$$

Onde:

m_1 – Massa do tabuleiro

m_2 – massa do tabuleiro com a amostra antes da secagem

m_3 – Massa do tabuleiro com a amostra ao fim do tempo total de secagem

A3 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

(Método adaptado da norma “CEN/TS 14775” de Agosto de 2004)

Material

- Cadinhos de porcelana
- Estufa de precisão $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Marca: WTC binder
- Balança de precisão 0,0001 g
 - Marca: Sartorius basic
- Exsicadores
- Mufla
 - Marca: Carbolite Sheffield
- Luva para altas temperaturas

Procedimento experimental

- Pesar os cadinhos previamente calcinados, registar os respetivos pesos, e identificar a lápis qual o tipo de amostra a colocar;
- Colocar cerca de 1 g de cada amostra nos cadinhos, fazendo 3 réplicas das diferentes amostras previamente moídas (garantindo que cada réplica tem aproximadamente o mesmo peso);
- Colocar as amostras na estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para garantir a sua secagem completa, já que a humidade é previamente retirada;
- Ao fim de duas horas colocar as amostras em exsicadores com sílica, durante 30/40 minutos para arrefecerem sem ganhos de humidade;
- Pesar novamente as amostras e registar os respetivos pesos (cadinho + amostra);
- Colocar as amostras na mufla inicialmente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma vez que esta não é automática, seguir os seguintes patamares de temperatura:
 1. Aumentar $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 10 em 10 minutos até atingir os $250\text{ }^{\circ}\text{C}$
 2. Quando atingidos os $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ deixar a mufla a esta temperatura durante 1 hora
 3. Depois desta hora, aumentar $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 10 em 10 minutos, até atingir os $300\text{ }^{\circ}\text{C}$
 4. Dos $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ aos $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ aumentar $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 10 em 10 minutos
 5. Quando atingidos os $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ deixar a mufla a esta temperatura durante 2 horas
- No fim das 2 horas retirar os cadinhos da mufla e colocar durante 5 minutos em superfícies resistentes à temperatura (tijolos) para arrefecerem à temperatura ambiente;
- Colocar os respetivos cadinhos durante cerca de 40 minutos no exsicador sem sílica para arrefecer as amostras;
- Pesar as amostras numa balança de precisão 0,0001 g e registar os respetivos pesos;
- Colocar as amostras novamente na mufla, durante 30 minutos de forma a permitir a estabilização dos pesos das mesmas.
 - Nota: Uma amostra está estável quando o seu peso não varia mais do que 0,0002 g de uma pesagem para outra, ou seja, até peso constante.
- Fazer várias repetições de períodos de 30 minutos até estabilização das amostras;
- No final de cada período:
 1. Colocar as amostras durante 5 minutos em tijolos para arrefecer à temperatura ambiente
 2. Colocar as amostras no exsicador durante 40 minutos para o arrefecimento
 3. Pesar as amostras e registar os respetivos pesos
- Na mufla, calcinar os vários cadinhos à temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos;

Cálculos:

O teor de cinzas é determinado de acordo com a seguinte fórmula de cálculo:

$$C (\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Eq. A-3})$$

Onde:

m_1 - Massa do cadinho vazio

m_2 - Massa do cadinho com a amostra seca

m_3 - Massa do massa do cadinho com cinzas estabilizadas

A4 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE VOLÁTEIS

(Método adaptado da norma "CEN/TS 15148" de Dezembro de 2005)

Material

- Cadinhos e tampas de cerâmica
- Suporte metálico para cadinhos
- Tijolos (superfície resistente ao calor)
- Luva especial
- Mufla:
 - Marca: Nabertherm
- Balança de precisão 0,0001 g
 - Marca: Mettler Toledo AG245
- Espátula

Procedimento experimental

- Preparar todas as amostras a analisar, previamente secas;
- Ligar a mufla e programar o seu aquecimento até à temperatura de 900 °C;
- Pesar os cadinhos com as tampas e registar os respetivos pesos;
- Pesar (nos cadinhos) aproximadamente 1 g de amostra, e fazer 3 réplicas de cada uma delas, garantindo que as amostras têm aproximadamente a mesma massa;
- Colocar os cadinhos com as amostras, e respetivas tampas, na mufla a 900 °C durante 7 minutos;
- Retirar as amostras da mufla e deixar arrefecer numa superfície resistente (tijolos);
- Depois do arrefecimento pesar o conjunto: cadinho, amostra e tampa, e registar os respetivos pesos;

Cálculos:

Fórmula para cálculo do teor de voláteis:

$$V (\%) = \left[\frac{100 (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \right] \quad (\text{Eq. A-4})$$

Onde:

m_1 - Massa do cadinho com a tampa

m_2 - Massa do cadinho com a amostra e respetiva tampa antes de ir à mufla

m_3 - Massa do cadinho com a amostra e respetiva tampa depois de ir à mufla

A5 - EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS SOLÚVEIS EM BIOMASSA

(A técnica de extração de solúveis adaptada da norma DIN 38414)

Material

- Autoclave
 - Marca: AJC “Uniclave 88”
- Frascos de plástico de 100 mL para guardar as amostras
- Frigorífico
- Balança com sensibilidade de 0,0001 g
- Frascos de plástico de 500 mL para extração
- Proveta de 50 mL
- Sistema de filtração
- Filtros com poros de 4 μm
- Pinças

Reagentes

- Amostras representativas dos diferentes tipos de biomassa
- Água bidestilada para dissolução

Procedimento experimental

- Pesar 1 g de amostra para um frasco de extração;
- À amostra juntar 50 mL de água bidestilada;
- Fazer a autoclavagem durante um período de 60 minutos;
- Filtrar as amostras e perfazer os balões volumétricos com água bidestilada até à marca;
- Transferir as amostras para frascos de plástico;
- Retirar a quantidade de amostra necessária para determinação do CQO;
- Acidificar as amostras:
 - Metais e Cloretos - Juntar 1,5 mL de HNO_3 concentrado por litro de amostra.
 - Azoto - Juntar 1 mL de H_2SO_4 concentrado por litro de amostra.
 - Fósforo – Juntar 1 mL de HCl concentrado por litro de amostra.
- Guardar as amostras num frigorífico a cerca de 4 °C num frigorífico (medição feita no interior do frigorífico por sistema incorporado);

Autoclavagem:

- Verificar se as torneiras de esgoto e secagem estão fechadas;
- Encher a autoclave com água desionizada até 2 cm acima do nível da resistência central;
- Colocar os frascos na autoclave, apertando as rolhas e dando um desaperto final;
- Colocar os dois cestos na autoclave;
- Abrir a torneira do condensador até se ouvir o seu barulho;
- Fechar a tampa da autoclave, rodando o manípulo até ficar bem fechada;
- Programar a autoclave para a temperatura de 120 °C e 60 minutos;
- Ligar o interruptor para a posição “ON”;
- Quando a temperatura for atingida começa a contar o tempo de 60 minutos;
- No final dos 60 minutos abre-se lentamente a torneira de esgoto;
- Antes do mano vacuómetro indicar 0 kg/cm^2 fechar a torneira do condensador;
- Quando o mano vacuómetro atingir 0 kg/cm^2 , fechar a torneira do esgoto e abrir a torneira de secagem e para correr água na serpentina durante cerca de 20 minutos;
- Após a secagem, fechar a torneira de secagem e desapertar o manípulo da tampa;

- Rodar o interruptor para a posição de arejo, até concluir esta operação;
- Abrir a tampa da autoclave e remover os frascos;
- Deixar arrefecer à temperatura ambiente;

A6 - DETERMINAÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (C.Q.O.)

(Método do dicromato, adaptado da norma ISO 15705)

Material

- Balões volumétricos para preparação dos padrões
- Micropipeta
- Tubos para digestão e respetivas tampas
- Digestor com capacidade para controlar a temperatura na gama (150 ± 2 °C)
 - Marca: P-Selecta Multiplaces
- Fotómetro com um comprimento de onda fixado nos 605nm para a leitura das absorvâncias
 - Marca: AL250 COD VARIO

Reagentes

- Água destilada e para a lavagem do material
- Água bidestilada para a preparação das soluções e lavagem do material
- Solução padrão de Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$):
 - Preparação: Pesar 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente seco (a 103 °C durante 2 horas) e adicionar 500 mL de água bidestilada. Adicionar 167mL de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de $HgSO_4$. Agitar e deixar arrefecer até que seja atingida a temperatura ambiente. Por fim, perfazer com água bidestilada até aos 1000 mL.
- Solução de Sulfato de prata (Ag_2SO_4):
 - Preparação: Adicionar ao ácido sulfúrico concentrado, 5,5 g de Ag_2SO_4 por cada quilograma de H_2SO_4 . Permanecer durante 1 ou 2 dias com agitação para que ocorra total dissolução do Ag_2SO_4 .
- Hidrogenoftalato de potássio padrão ($C_8H_5KO_4$):
 - Preparação: Secar uma pequena quantidade de $C_8H_5KO_4$ na estufa a 120 °C até obter massa constante. Dissolver 850 mg em água bidestilada e diluir até perfazer 1000 mL (esta solução teoricamente tem um CQO de 1000 mg O_2/L).

Procedimento experimental

Preparação dos padrões:

- Prepararam-se 6 padrões combinados em balões volumétricos de 50 mL:
 - Adicionaram-se diferentes volumes (tabela 2) da solução de KHP (1000 mg O_2/L) e perpez-se o volume dos balões com água bidestilada.

Tabela A.1: Padrões de CQO

Padrão	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg O_2/L)
P0	0	0
P1	5	100
P2	15	300
P3	25	500
P4	35	700
P5	45	900

Determinação da concentração de CQO:

- Lavar previamente os tubos de digestão e as respetivas tampas em água acidificada (1,5 mL de ácido clorídrico por cada litro de água bidestilada);
- De seguida colocar no ultrassons 2 vezes com água destilada, e 1 vez com água bidestilada, em períodos de 15 minutos, por fim colocar a secar na estufa a 35 °C;
- Depois de preparados os tubos, adicionar 1,5 mL de solução padrão de Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) e 3,5 mL de solução de Sulfato de Prata (Ag_2SO_4) e agitar cuidadosamente;
- Adicionar 2,5 mL de amostra aos tubos previamente identificados;
- Efetuar o mesmo procedimento para os padrões e para o branco, sendo que para o branco adiciona-se 2,5 mL de água bidestilada;
- Preparar o digestor e aumentar a temperatura até aos 150 ± 2 °C;
- Colocar os tubos a digerir durante 2 horas;
- No fim deste tempo, colocar os tubos no suporte metálico e deixar arrefecer até à temperatura ambiente (num lugar onde não haja contacto com a luz solar);
- Preparar o fotómetro fixando-o no comprimento de onda de 605 nm;
- Fazer a leitura das absorvâncias dos padrões, de forma a obter uma reta de calibração;
- Fazer a leitura das absorvâncias das amostras e do branco;
- Através da reta de calibração obtida pelos padrões calcular a concentração da CQO;

Cálculos:

A concentração de CQO nas amostras dos solúveis de biomassa é dada pela equação:

$$y = mx + b \quad (Eq. A-5)$$

Onde:

y - CQO (mg O_2 /L de solução)

x - Abs (absorvância lida)

b - valor da ordenada na origem da reta de calibração

m - declive da reta de calibração

A7 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÓMICA:

➤ Determinação de Ca, Mg, K e Na

(Método adaptado do protocolo “Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica – Conceitos, instrumentação e técnicas”, criado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro no ano 2010)

Material

- Espectrómetro de absorção e emissão atômica
 - Marca: Perkin Elmer A Analyst 200
- Balões volumétricos e respetivas tampas
 - 10 mL para as réplicas das diferentes amostras e respetivos “brancos”
 - 100 mL para os padrões
 - 100 mL para a “solução mãe”
 - 2 L para a água acidificada
- Micro pipeta de 1-5 μ L e respetivas pontas
- Pipeta de 1-5 mL respetivas pontas

Reagentes

- Amostras de biomassa
- Branco
 - Preparação: O branco de cada amostra, para cada metal, é preparado da mesma forma que as réplicas, no entanto sem a amostra, ou seja, apenas com água bidestilada.
- Solução stock de Cálcio (1000 mg/L)
- Solução stock de Magnésio (1000 mg/L)
- Solução stock de Potássio (1000 mg/L)
- Solução stock de Sódio (1000 mg/L)
- Água ultra pura e acidificada
 - Preparação: água ultra pura com 1,5 mL de ácido nítrico por cada litro
- Lantânio: Usado para corrigir as diluições de Ca e Mg, fazendo reagir estes nutrientes.
 - Preparação: Adiciona-se 1 mL por cada 10 mL de amostra

Procedimento experimental

- Prepararam-se todas as amostras a analisar pelo método da extração de solúveis;
- Preparou-se um padrão combinado de Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio num balão volumétrico de 200 mL, com as concentrações presentes na tabela seguinte, e perfazendo com água ultra pura e acidificada até à marca:

Tabela A.2: Solução mãe para preparação dos padrões dos metais

Elemento	Volume (mL)	Concentração (mg/L)
[Na]	16,0	320
[K]	16,0	320
[Mg]	1,0	20
[Ca]	16,3	325

- A partir da “solução mãe” (padrão combinado) prepararam-se diferentes padrões em balões de 100 mL, de forma a construir uma reta de calibração, contendo os volumes de “solução mãe” apresentados na tabela seguinte, e perfazendo com água ultra pura e acidificada:

Tabela A.3: Concentração dos padrões dos diferentes metais

Padrão	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)			
		Cálcio	Magnésio	Sódio	Potássio
P0	0,00	0,000	0,00	0,0	0,0
P1	0,25	0,825	0,05	1,6	1,6
P2	0,50	1,650	0,10	3,2	3,2
P3	0,75	2,475	0,15	4,8	4,8
P4	1,00	3,300	0,20	6,4	6,4
P5	1,25	4,125	0,25	8,0	8,0
P6	1,50	4,950	0,30	9,6	9,6

- Preparar as amostras para analisar, fazendo as diluições necessárias para o Ca e o Mg, e adicionar solução de lantânio, em balões de 10 mL (neste caso, fez-se espectrometria de absorção atômica).
 - O Lantânio é usado para corrigir os valores de Mg e Ca que poderiam estar presentes na água.
- Registrar os valores obtidos da média de absorção atômica e do desvio padrão lidos no espectrofotómetro;
- Preparar as amostras para analisar o K e o Na (nos próprios frascos onde são guardadas), uma vez que à partida pode não ser necessário fazer diluições. Caso seja necessário fazer diluições, estas são feitas em balões volumétricos de 10 e 15 mL (neste caso, fez-se espectrometria de emissão atômica);
- Registrar os valores obtidos da média de emissão atômica e do desvio padrão lidos no espectrofotómetro;
- A partir das respetivas retas de calibração e polinómios, calcular as concentrações;

Nota: Se o valor do desvio padrão multiplicado por 3 for superior à média de absorção, ou emissão atômica, o procedimento teria que ser repetido.

Cálculos:

Cálculo das concentrações de metais (Ca e Mg):

$$y = mx + b \Leftrightarrow x = \frac{(y-b)}{m} \quad (\text{Eq. A-6})$$

Onde:

y - ABS

m - declive da reta (calculado na reta de calibração)

x - concentração em mg/L

b - ordenada

Cálculo das concentrações de metais (Na e K):

$$y = ax^2 + bx + c \Leftrightarrow x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2 \times a} \quad (\text{Eq. A-7})$$

Onde:

y - Intensidade

a, b e c – valores obtidos no polinómio

x - concentração em mg/L

A8 - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

(Método adaptado da norma “CEN/TS 15105” de Agosto de 2005)

Material

- Medidor de pH/mV
- Erlenmeyers de 50 mL
- Placa de agitação
- Magneto
- Copo para lavagem do material
- Eléctrodo do ião cloreto com eletrólito de enchimento
 - Marca: Cat.No.CI01501

Reagentes

- Amostras dos vários tipos de biomassa
- Água bidestilada para preparação das soluções
- Água destilada para lavagem do material
- Eletrólito, 10 %KNO₃:
 - Preparação: Pesar 10 g de nitrato de potássio (KNO₃) e colocar num balão volumétrico de 100 mL. Dissolver o KNO₃ com água bidestilada e perfazer até à marca.
- ISA, 5M (NaNO₃):
 - Preparação: Encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio (NaNO₃). Depois de dissolvido, com a ajuda de uma placa de agitação e um magneto, misturar e perfazer com água bidestilada até à marca.
- Padrão 1000 mg/L Cl⁻:
 - Preparação: Encher metade de um balão volumétrico de 1 L com água bidestilada e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C. Misturar, e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

Procedimento experimental

- Preparar os padrões, de acordo com a seguinte gama de concentrações, em balões de 100 mL, a partir do padrão de 1000 mg/L Cl⁻:

Tabela A.4: Concentração dos padrões para determinação dos cloretos

Padrão	Volume adicionado (mL)	Concentração (mg/L)
P1	100	1000
P2	10	100
P3	1	10
P4	0,1	1

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 50 mL, e adicionar 1 mL de ISA;
- Começar por medir o padrão de concentração mais baixa:
 - Agitar a solução e mergulhar o eletrodo nesta
 - Registrar o valor do potencial em mV (milivoltes) quando este estabilizar
 - Retirar o eletrodo, e lavá-lo com água destilada
- Repetir o procedimento para todos os padrões (por ordem crescente de concentração) de forma a obter uma reta de calibração;
- Repetir o procedimento para as amostras e o branco;

Cálculos:

Os cálculos das concentrações de íão Cl^- são feitos a partir da seguinte reta de calibração:

$$y = mx + b \quad (\text{Eq. A-8})$$

Onde:

y – Leitura dada pelo eletrodo em mV

x – logaritmo (Concentração de Cl^- em mg/L)

m – Declive da reta

b – Valor da ordenada na origem

A9 - DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL

(Método do ácido ascórbico, adaptado da norma SM 4500 – PE)

Material

- Espectrofotómetro
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 20, 30 e 50 mL
- Balões volumétricos de 50, 100, 200 e 1000 mL
- Pipetas de Pasteur graduadas
- Vidros de relógio
- Varetas de vidro
- Placa de agitação
- Agitador magnético
- Frascos de vidro escuro
- Proveta de 250 mL

Reagentes

- Solução de HCl 1:1 (para lavar o material usado)
- Água destilada (para lavar o material depois da passagem pelo HCl 1:1)
- Água bidestilada para diluição das soluções
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 – 5N):

- Preparação: Diluir 70 mL de H_2SO_4 concentrado em 500 mL de água bidestilada
- Hidróxido de Sódio (NaOH – 1N);
- Solução de Tartarato de Antimônio e Potássio:
 - Preparação: Dissolver 0,2743 g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ em 80 mL de água bidestilada num balão volumétrico de 100 mL e perfazer até ao volume do balão. Por fim, armazenar numa garrafa de vidro escuro.
- Solução de Molibdato de Amónia:
 - Preparação: Dissolver 10 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL de água bidestilada. Armazenar numa garrafa de vidro escuro.
- Ácido Ascórbico (0,1M):
 - Preparação: Dissolver 1,76 g de ácido ascórbico em 100 mL de água bidestilada (esta solução é estável durante uma semana a 4 °C).
- Solução stock de fosfato (100 mg/L):
 - Preparação: Dissolver 0,4394 g de KH_2PO_4 anidro (seco na estufa a 105 °C durante 1 hora) em 1000 mL de água bidestilada, e preservar adicionando 2 mL de H_2SO_4 (1 mL = 100,0 µg de $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$).
- Solução padrão de fosfato (5 mg/L):
 - Preparação: Diluir 10 mL de solução stock de fosfato em 200 mL de água bidestilada (1 mL=5 µg de P).
- Reagente Combinado:
 - Preparação: Adicionar 50 mL de H_2SO_4 (5N), 5 mL de solução de Tartarato de Antimônio e Potássio, 15 mL de Solução de Molibdato de Amónia e 30 mL de solução de Ácido Ascórbico num balão volumétrico de 100 mL, pela ordem dada e com agitação após cada adição
 - NOTA: esta solução é estável durante 4 horas
- Fenolftaleína (indicador)

Procedimento experimental

- Preparar 50mL de padrões, a partir da solução padrão de fosfato (5 mg/L) de acordo com a seguinte gama de concentrações:

Tabela A.5: Concentração dos padrões para determinação do fósforo

Padrão	Volume de solução padrão adicionado (mL)	Concentração (mg/L)
P0	0	0,0
P1	1	0,1
P2	2	0,2
P3	5	0,5
P4	10	1,0

- Preparação dos padrões:
 - Colocar o respetivo volume de solução padrão em balões volumétricos de 50 mL, de acordo com o descrito na tabela acima, e perfazer com água bidestilada até à marca;
 - Pipetar 25 mL de cada padrão para um copo;
 - Adicionar uma gota de fenolftaleína e efetuar a neutralização com NaOH;
 - Adicionar 8 mL de reagente combinado;
 - Ler a absorvância dos padrões a 880 nm, de forma a obter uma reta de calibração;

- Preparar as amostras e os respetivos brancos;
 - Preparação das amostras e branco:
 - Colocar 25 mL das amostras ou do branco em copos;
 - Colocar uma gota de fenolftaleína;
 - Neutralização com o NaOH;
 - Adicionar 8 mL de reagente combinado;
 - Ler as absorvâncias a 880 nm
 - NOTA: caso as amostras apresentem uma coloração muito intensa é necessário que se façam diluições das mesmas
 - Neutralização:
 - A neutralização é feita com NaOH (5N) até a solução ficar cor-de-rosa claro;
 - Adicionar 8 mL de reagente combinado e misturar cuidadosamente;
 - Ao fim de 10 minutos já é possível ler a absorvância no espectrofotómetro num comprimento de onda de 880 nm;
 - NOTA: A absorvância tem que ser lida no intervalo entre 10 e 30 minutos.

Cálculos:

A determinação das concentrações de fósforo total é feita a partir da equação dada pela reta de calibração:

$$y = mx + b \Leftrightarrow x = \frac{y-b}{m} \quad (\text{Eq. A-9})$$

Onde:

y - leitura da absorvância dada pelo espectrómetro (nm)

x - Concentração de fósforo em mg/L

b - ordenada

m - declive da reta

A10 - DETERMINAÇÃO DO AZOTO KJELDHAL (AZOTO ORGÂNICO)

(Método adaptado do Standard Methods, 1995:4500 – Norg B. Macro-Kjeldahl Method)

Material

- Balão volumétrico de 1000 mL
- Micropipeta e pontas
- Tubos de azoto Kjeldhal
- Digestor
 - Marca: FOSS Tecator Digestor
- Suportes metálicos para tubos de azoto
- Pipetas volumétricas de 1, 10, 25 e 50 mL
- Destilador
 - Marca: KJELTEC SYSTEM 1002 Distilling Unit
- Erlenmeyers de 250 mL
- Bureta
- Suporte com garras

Reagentes

- Água destilada e bidestilada para lavagem do material
- Água bidestilada para preparação das soluções
- Solução de digestão
 - Preparação: Diluir 134 mL de ácido sulfúrico concentrado num litro de água, agitando a solução à medida que se adiciona o ácido e mantendo o balão mergulhado num banho gelado, uma vez que esta reação é exotérmica. Quando a solução atingir a temperatura ambiente, perfazer até à marca.
- Solução stock de Cloreto de Amónia (NH_4Cl) de 1000 mg/L:
 - Preparação: Adicionar água bidestilada a um balão volumétrico de 1000 mL, e acrescentar 3,819 g de NH_4Cl anidro (previamente seco na estufa à temperatura de 100 °C). Agitar a solução até dissolver todo o cloreto de amónia e perfazer até à marca.
- Solução padrão de Cloreto de Amónia (100 mg/L):
 - Preparação: Transferir 20 mL da solução stock de Cloreto de Amónia (NH_4Cl) de concentração 1000 mg/L previamente preparada para um balão de 200 mL e perfazer com água bidestilada até à marca.
- Kjeltab: Pastilhas de catalisador de Kjeldahl 0,3 % em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Ácido sulfúrico 95 % (H_2SO_4)
- Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):
 - Preparação: Adicionar 47,07 g de Tiosulfato de Sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) num balão volumétrico de 100 mL e adicionar água bidestilada, agitando a solução até completa dissolução e perfazer o volume com água bidestilada.
- Ácido bórico 4 %
- Hidróxido de sódio 35 %
- Ácido clorídrico 0,02N

Procedimento experimental

Preparação das amostras:

- Extrair o sobrenadante das amostras de biomassa através do processo de extração descrito na norma CEN/TS 15105:2005, e conservar com ácido, de acordo com o descrito na mesma norma.
- Preparação dos padrões:
 - Padrão de 10 mg/L:
 - Transferir 10mL da solução padrão de 100 mg/L para um balão de 100 mL e perfazer com água bidestilada até à marca.
 - Padrão de 1 mg/L:
 - Transferir 10 mL da solução padrão de 100 mg/L para um balão de 100 mL e perfazer com água bidestilada até à marca.

Procedimento experimental:

- Digestão:
 - Adicionar, aos tubos de Kjeldahl:
 - 25 mL de amostra, e efetuar o mesmo procedimento para o branco e padrões;
 - 25 mL da solução de digestão previamente preparada;
 - 1 Kjeltab

- Colocar os tubos de Kjeldahl no digestor e selecionar, numa primeira fase, a temperatura de 200 °C para que possa haver uma evaporação lenta da água das amostras até redução do volume para cerca de 25 a 30 mL.
- Numa segunda fase da digestão, aumentar a temperatura para 390 °C, o que permite a evaporação do ácido:
 - NOTAS:
 - Nesta fase observa-se a formação de fumos brancos;
 - Se necessário, adicionar 1 ou 2 mL de H₂SO₄ concentrado para permitir uma digestão completa (se a solução estiver demasiado escura ou a secar);
 - A digestão termina quando a solução apresentar uma cor verde ou azul esverdeada límpida e transparente;
- Depois de digeridas, deixar arrefecer as amostras durante 5 minutos e adicionar 50 mL de água bidestilada.
- Destilação:
 - Adicionar 5 mL de Tiosulfato de sódio previamente preparado aos tubos de Kjeldahl.
 - Caso se tenha adicionado H₂SO₄ no processo de digestão, é necessário adicionar 10 mL de NaOH por cada mililitro de ácido adicionado, de forma a obter um pH superior a 11.
 - Introduzir o tubo no destilador Kjeltex e adicionar 50 mL de NaOH.
 - Recolher o destilado num erlenmeyer de 250 mL que contém 25 mL de ácido bórico a 4 %.
 - NOTA: O volume do destilado deve ser 125 mL.

Determinação do azoto orgânico (Titulação):

- Titular o destilado com uma solução aferida de HCl 0,02N.
 - Aferir a solução de HCl:
 - Colocar 25 mL de H₃BO₃, 5mL de Na₂CO₃ 0,05N e 100 mL de água bidestilada num erlenmeyer de 250 mL.
 - Titular a solução anterior com HCl, de forma a determinar o título desta.

Cálculos:

A concentração do Azoto de Kjeldahl (N_{org}) nas amostras dos solúveis de biomassa expressa em g_{Norg}/kg é dada pela seguinte equação:

$$N(g/kg) = \frac{14 \times (V_a - V_b) \times [HCl]}{m} \quad (Eq. A-10)$$

Onde:

- 14 – Massa molar do azoto
- V_a - Volume de HCl gasto na titulação da amostra
- V_b - Volume de HCl gasto na titulação do branco
- [HCl] – Concentração aferida de HCl em mol/L
- m – Massa de amostra usada para extração

A11 - PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA POR TORREFAÇÃO

Material

- Mufla com atmosfera de azoto
 - Marca: Nabertherm
- Cadinhos de 60 mL
- Espátula
- Excicador

Reagentes

- Amostras de biomassa
- Azoto comprimido

Procedimento experimental

- Pesar cerca de 2,5/3 g de biomassa previamente seca em cadinhos de 60 mL;
- Colocar os cadinhos na mufla com atmosfera de azoto;
- Programar a mufla de acordo com os seguintes intervalos de tempo e temperatura:
 - 1º patamar: 10 minutos a 100 °C para remover a humidade;
 - 2º patamar: 10 minutos a 200 °C (temperatura à qual se inicia a torrefação)
 - 3º patamar: 30 minutos a 250 °C
 - Temperatura ideal de torrefação, uma vez que não há degradação da biomassa
- No final do processo, colocar os cadinhos num excicador e deixar arrefecer até à temperatura ambiente;
- Moer as amostras e guardar em sacos devidamente fechados para análises futuras;

ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

B1 – RETAS DE CALIBRAÇÃO PARA O CQO

Tabela B.1: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO no tronco de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	0	2	3	1,67
P2	5	100	26	32	31	29,67
P3	15	300	109	107	108	108,00
P4	25	500	170	176	180	175,33
P5	35	700	231	230	231	230,67
P6	45	900	305	306	316	309,00

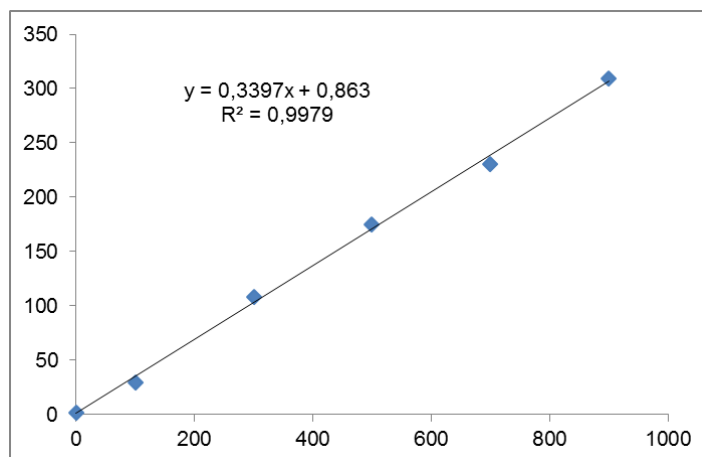


Figura B.1: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de eucalipto.

Tabela B.2: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas frações de tojo (diâmetro superior e inferior a 5 mm)

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	0	1	0	0,33
P2	5	100	38	39	38	38,33
P3	15	300	114	109	113	112,00
P4	25	500	176	175	176	175,67
P5	35	700	252	258	255	255,00
P6	45	900	316	315	316	315,67

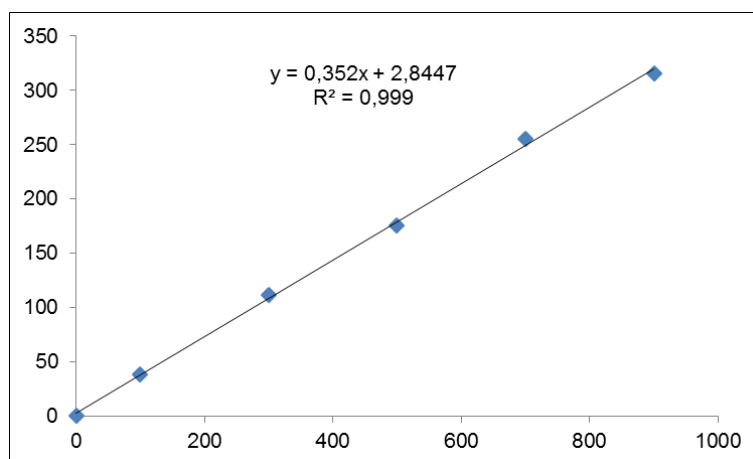


Figura B.2: Reta de calibração para determinação do CQO nas frações de tojo (diâmetro superior e inferior a 5 mm).

Tabela B.3: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas folhas de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	2	7	6	5,00
P2	5	100	45	49	51	48,33
P3	15	300	116	121	115	117,33
P4	25	500	180	180	180	180,00
P5	35	700	252	255	252	253,00
P6	45	900	331	328	329	329,33

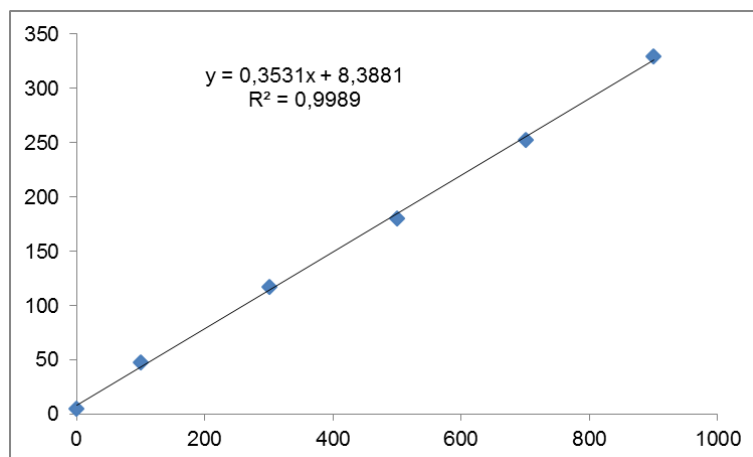
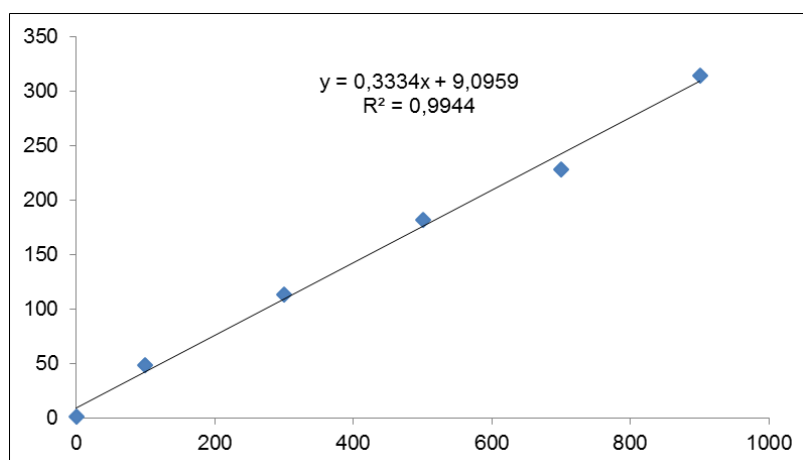


Figura B.3: Reta de calibração para determinação do CQO nas folhas de eucalipto.

Tabela B.4: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO na casca de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	2	0	2	1,33
P2	5	100	52	52	42	48,67
P3	15	300	111	111	117	113,00
P4	25	500	181	183	182	182,00
P5	35	700	226	230	229	228,33
P6	45	900	314	314	316	314,67

**Figura B.4:** Reta de calibração para determinação do CQO na casca de eucalipto.**Tabela B.5:** Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO na casca de troncos de carvalho com diâmetro superior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	4	7	5	5,33
P2	5	100	42	39	38	39,67
P3	15	300	112	109	111	110,67
P4	25	500	177	177	176	176,67
P5	35	700	247	243	247	245,67
P6	45	900	313	310	312	311,67

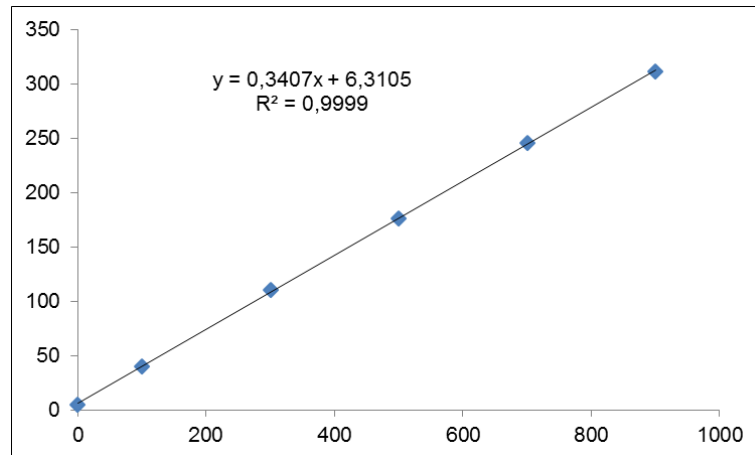


Figura B.5: Reta de calibração para determinação do CQO na casca de troncos de carvalho com diâmetro superior a 2 cm.

Tabela B.6: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas folhas de carvalho

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	1	0	1	0,67
P2	5	100	37	37	34	36,00
P3	15	300	122	120	117	119,67
P4	25	500	180	177	179	178,67
P5	35	700	250	255	255	253,33
P6	45	900	322	322	325	323,00

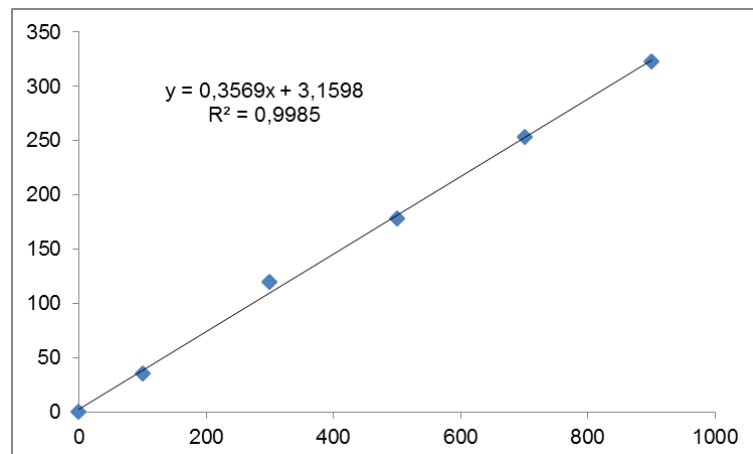
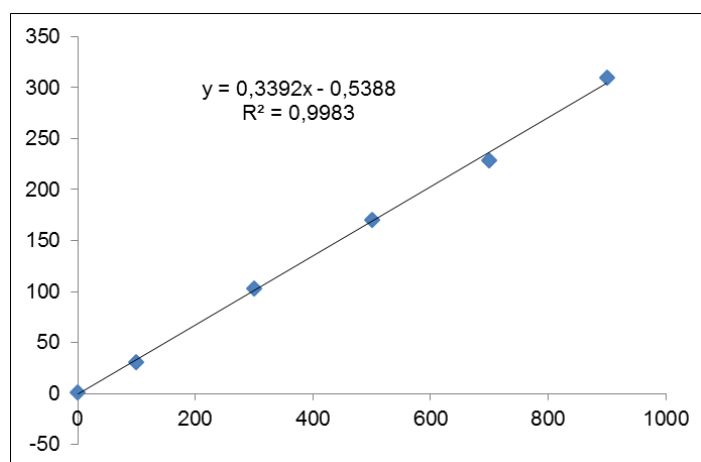


Figura B.6: Reta de calibração para determinação do CQO nas folhas de carvalho.

Tabela B.7: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de castanheiro com diâmetro superior e inferior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	0	3	1	1,33
P2	5	100	32	29	32	31,00
P3	15	300	103	102	105	103,33
P4	25	500	170	172	170	170,67
P5	35	700	228	229	228	228,33
P6	45	900	309	312	309	310,00

**Figura B.7:** Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de castanheiro com diâmetro superior e inferior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.**Tabela B.8:** Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	0	3	2	1,67
P2	5	100	41	41	44	42,00
P3	15	300	97	100	100	99,00
P4	25	500	172	174	171	172,33
P5	35	700	241	241	239	240,33
P6	45	900	314	316	313	314,33

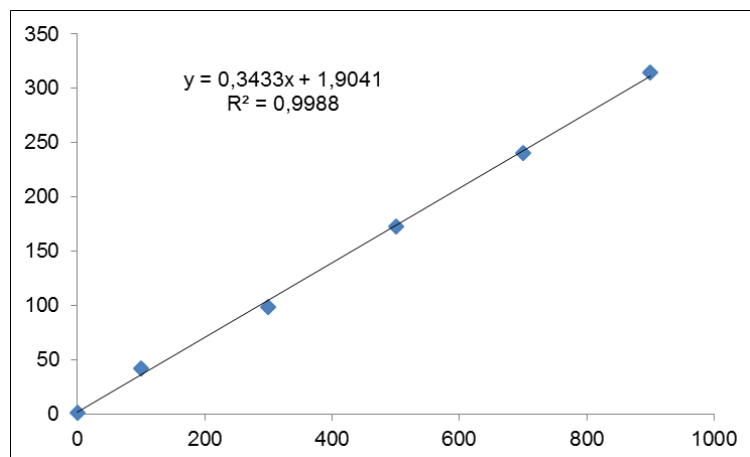


Figura B.8: Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm e na casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.

Tabela B.9: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nos topos e troncos de canas, e na giesta

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	0	3	0	1,00
P2	5	100	33	32	32	32,33
P3	15	300	111	111	105	109,00
P4	25	500	195	198	197	196,67
P5	35	700	243	242	243	242,67
P6	45	900	320	321	317	319,33

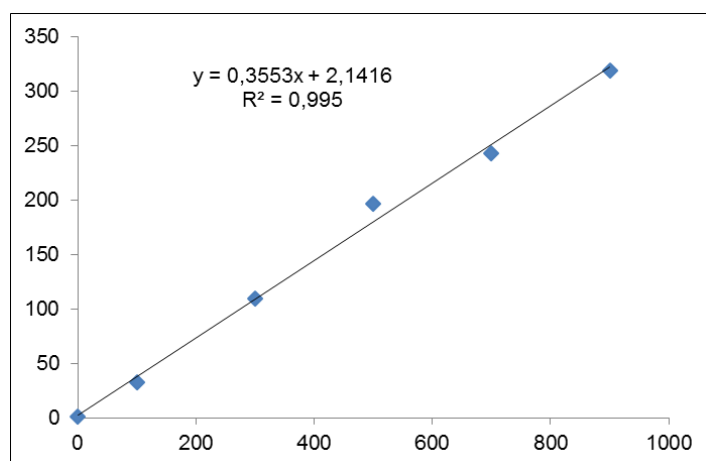
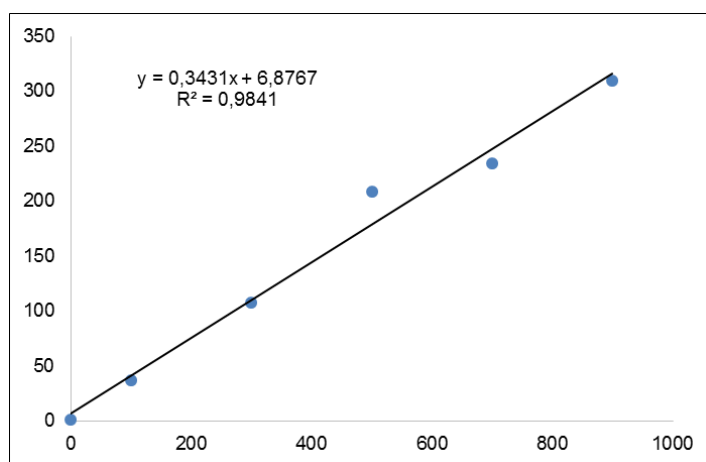


Figura B.9: Reta de calibração para determinação do CQO nos topos e troncos de canas, e na giesta.

Tabela B.10: Absorvâncias dos padrões para determinação do CQO nas amostras de tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL)	Concentração (mg/L)	Absorvâncias			Abs (Média)
P1	0	0	3	1	0	1,33
P2	5	100	37	35	40	37,33
P3	15	300	107	107	108	107,33
P4	25	500	210	206	210	208,67
P5	35	700	235	235	233	234,33
P6	45	900	310	309	311	310,00

**Figura B.10:** Reta de calibração para determinação do CQO no tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.

B2 – RETAS DE CALIBRAÇÃO DOS CLORETOS

Tabela B.11: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de folhas de eucalipto

Padrões	Volume (mL)	Concentração (mg/L)	log concentração	P (mV)
P1	0,1	1	0	211,0
P2	1	10	1	162,4
P3	10	100	2	110,8
P4	100	1000	3	62,9
Branco	0	0	-	247,0

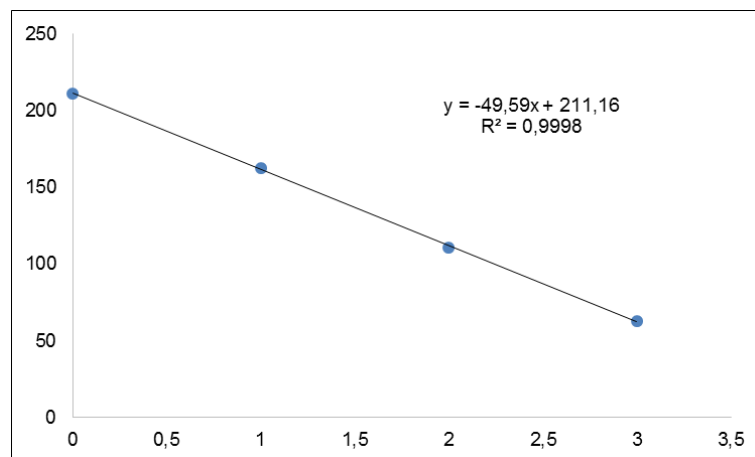


Figura B.11: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas folhas de eucalipto.

Tabela B.12: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos e casca de castanheiro com diâmetros superiores e inferiores a 2 cm, troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, e espécies de biomassa torrificadas (giesta, pinheiro <10 mm, troncos de canas e tronco com casca de eucalipto))

Padrões	Volume (mL)	Concentração (mg/L)	log concentração	P (mV)
P1	0,1	1	0	259,0
P2	1	10	1	218,0
P3	10	100	2	162,4
P4	100	1000	3	105,6
Branco	0	0	-	257,0

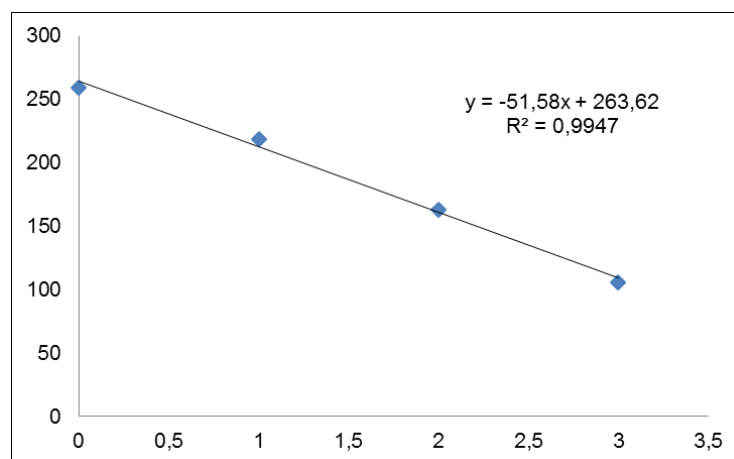


Figura B.12: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos e casca de castanheiro com diâmetros superiores e inferiores a 2 cm, troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, e espécies de biomassa torrificadas (giesta, pinheiro <10 mm, troncos de canas e tronco com casca de eucalipto)).

Tabela B.13: Potencial dos padrões para determinação dos Cloretos nas amostras de canas, frações de tojo, giesta, casca de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, folhas de carvalho e casca de eucalipto

Padrões	Volume (mL)	Concentração (mg/L)	log concentração	P (mV)
P1	0,1	1	0	253,0
P2	1	10	1	206,0
P3	10	100	2	153,3
P4	100	1000	3	101,0
Branco	0	0	-	247,0

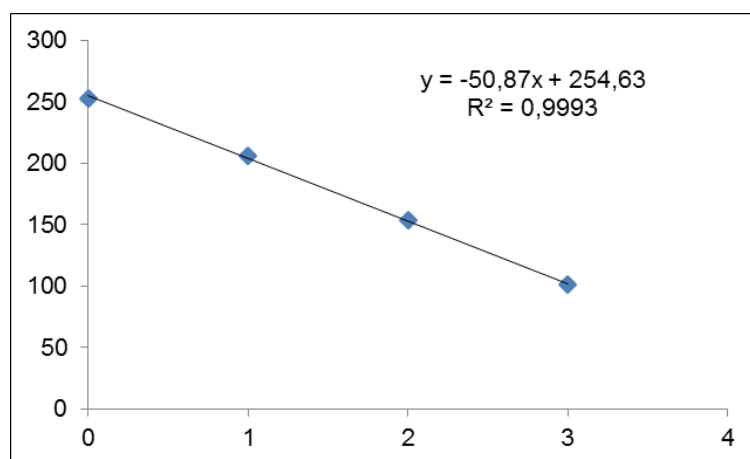


Figura B.13: Reta de calibração para determinação dos Cloretos nas frações de canas, frações de tojo, giesta, casca de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, folhas de carvalho e casca de eucalipto.

B3 – RETAS DE CALIBRAÇÃO DO FÓSFORO

Tabela B.14: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de topos e troncos de canas, e na giesta

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,009	0,033	0,053	0,140	0,273
Abs 2	0,009	0,034	0,053	0,137	0,275
Abs 3	0,010	0,030	-	0,137	0,275
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,009	0,032	0,053	0,138	0,274

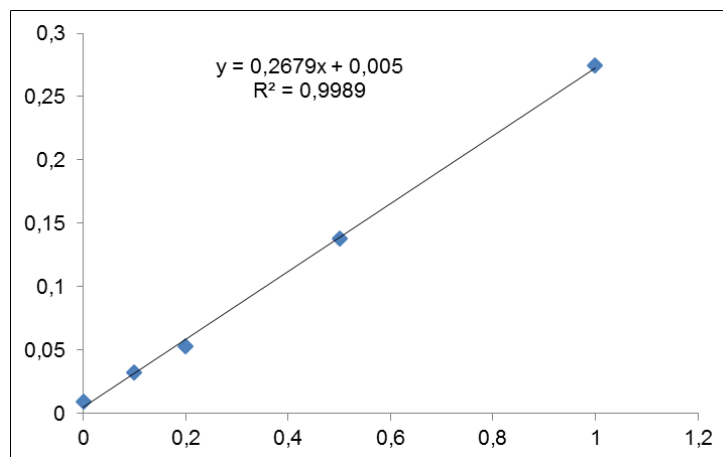


Figura B.14: Reta de calibração para determinação do Fósforo nos topos e troncos de canas, e na giesta.

Tabela B.15: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,008	0,032	0,054	0,131	0,270
Abs 2	0,007	0,031	0,054	0,130	0,270
Abs 3	0,005	0,030	0,053	0,129	0,269
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,007	0,031	0,054	0,130	0,270

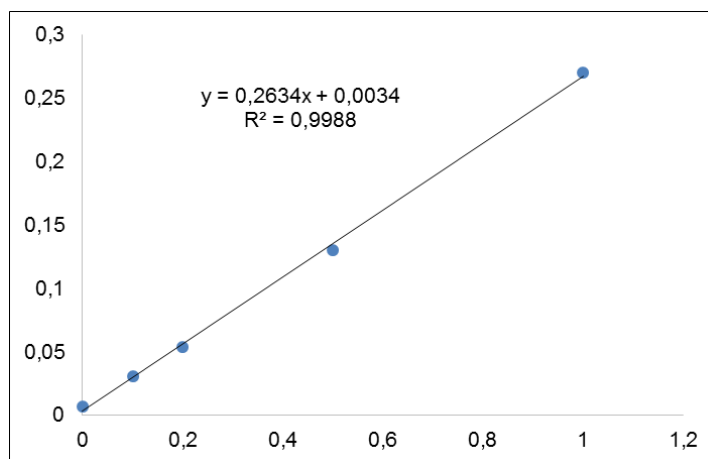
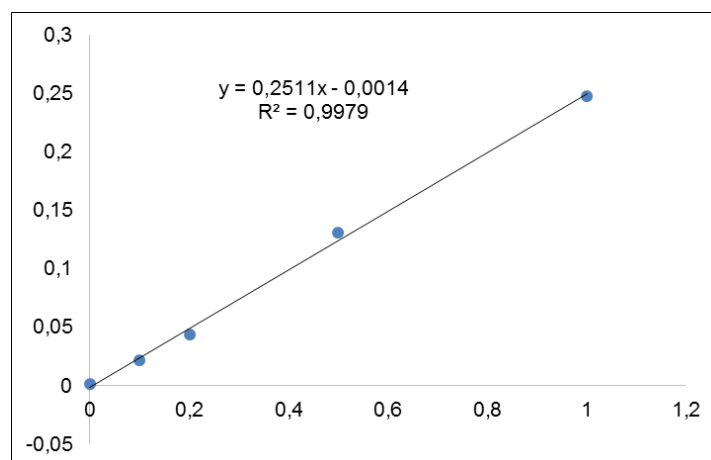


Figura B.15: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm.

Tabela B.16: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,002	0,022	0,045	0,131	0,250
Abs 2	0,000	0,022	0,043	0,130	0,248
Abs 3	0,002	0,021	0,043	0,131	0,245
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,001	0,022	0,044	0,131	0,248

**Figura B.16:** Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm.**Tabela B.17:** Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca e tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, e folhas de carvalho

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,000	0,027	0,052	0,132	0,264
Abs 2	0,003	0,026	0,052	0,132	0,264
Abs 3	0,002	0,027	0,051	0,132	0,263
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,002	0,027	0,052	0,132	0,264

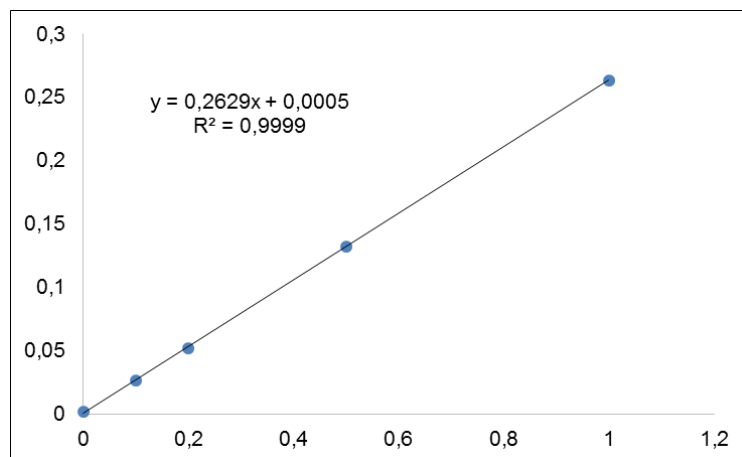


Figura B.17: Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca e tronco de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm, e folhas de carvalho.

Tabela B.18: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, folhas de eucalipto, e tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	-0,001	0,022	0,046	0,129	0,263
Abs 2	-0,003	0,021	0,045	0,126	0,263
Abs 3	-0,003	0,021	0,043	0,126	0,262
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	-0,002	0,021	0,045	0,127	0,263

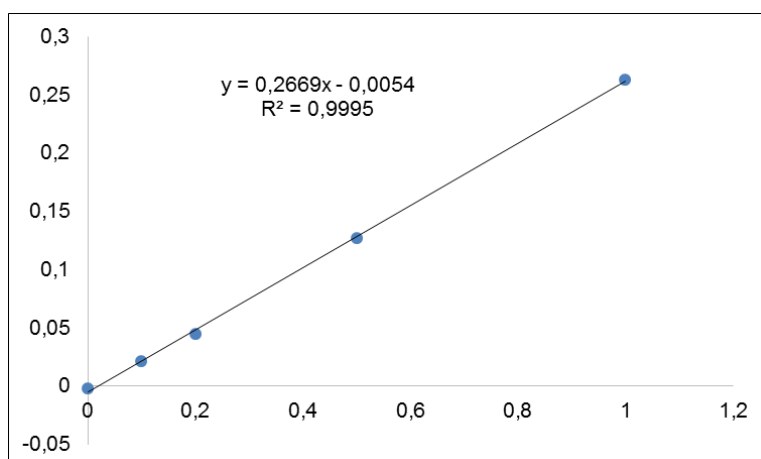
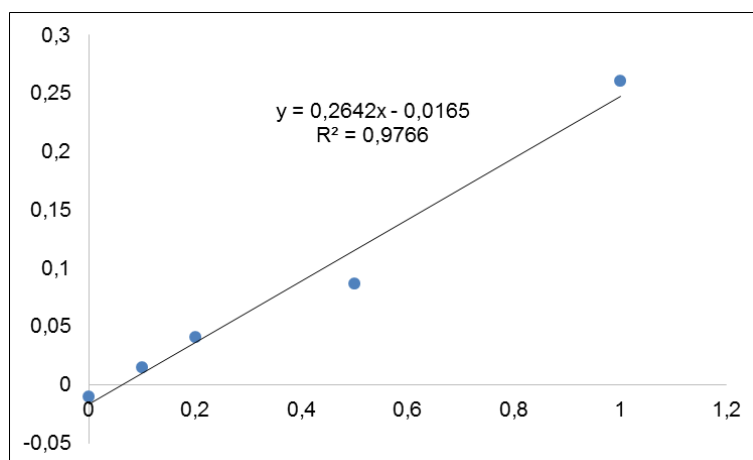


Figura B.18: Reta de calibração para determinação do Fósforo na de casca de troncos de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm, folhas de eucalipto, e tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm.

Tabela B.19: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de casca de eucalipto, giesta torrificada e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	-0,010	0,014	0,041	0,125	0,261
Abs 2	-0,011	0,013	0,041	0,012	0,260
Abs 3	-0,010	0,017	0,042	0,123	0,261
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	-0,010	0,015	0,041	0,087	0,261

**Figura B.19:** Reta de calibração para determinação do Fósforo na casca de eucalipto, giesta torrificada e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.**Tabela B.20:** Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de tronco com casca de eucalipto torrificado, troncos de canas torrificadas e tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,002	0,023	0,044	0,126	0,256
Abs 2	0,001	0,022	0,044	0,124	0,254
Abs 3	0,000	0,020	0,043	0,122	0,256
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,001	0,022	0,044	0,124	0,255

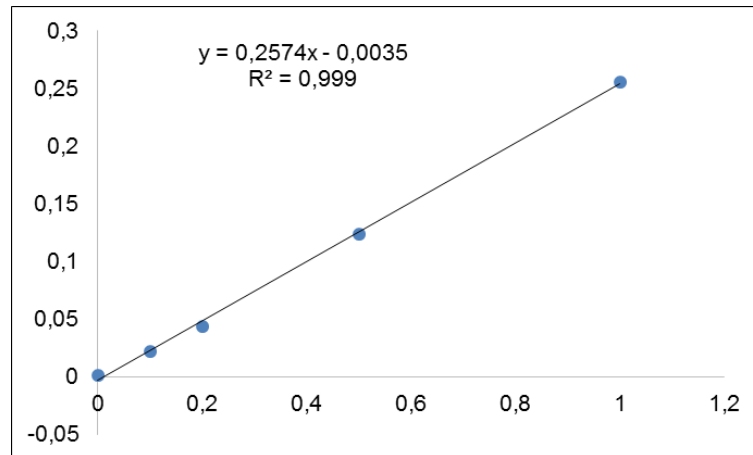


Figura B.20: Reta de calibração para determinação do Fósforo no tronco com casca de eucalipto torreficado, troncos de canas torreficados e tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm.

Tabela B.21: Absorvâncias dos padrões para determinação do Fósforo nas amostras de carbonizado de madeira comercial

Padrões	P1	P2	P3	P4	P5
Abs 1	0,009	0,046	0,072	0,156	0,303
Abs 2	0,009	0,046	0,072	0,158	0,302
Abs 3	0,009	0,046	0,072	0,156	0,298
Concentração (mg/L)	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Média ABS	0,009	0,046	0,072	0,157	0,301

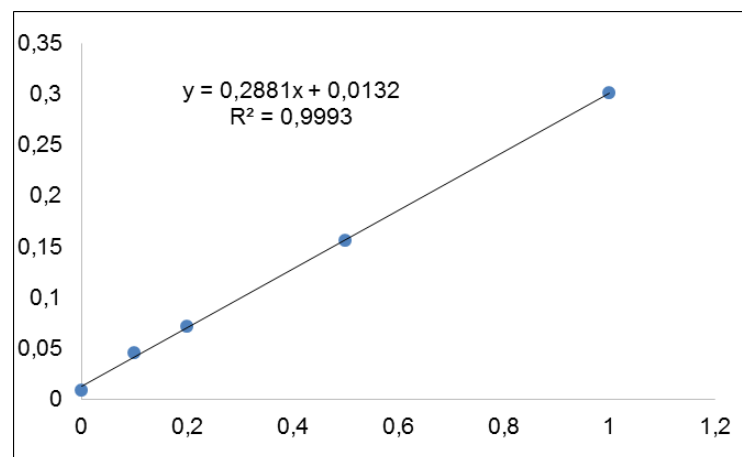


Figura B.21: Reta de calibração para determinação do Fósforo nas amostras de carbonizado de madeira comercial.

B4 – RETAS DE CALIBRAÇÃO DO ELEMENTO CÁLCIO

Tabela B.22: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,000	0,017	0,0002
P1	0,25	0,825	0,042	0,0002
P2	0,50	1,650	0,068	0,0002
P3	0,75	2,475	0,094	0,0003
P4	1,00	3,300	0,120	0,0004
P5	1,25	4,125	0,145	0,0007
P6	1,50	4,950	0,173	0,0005

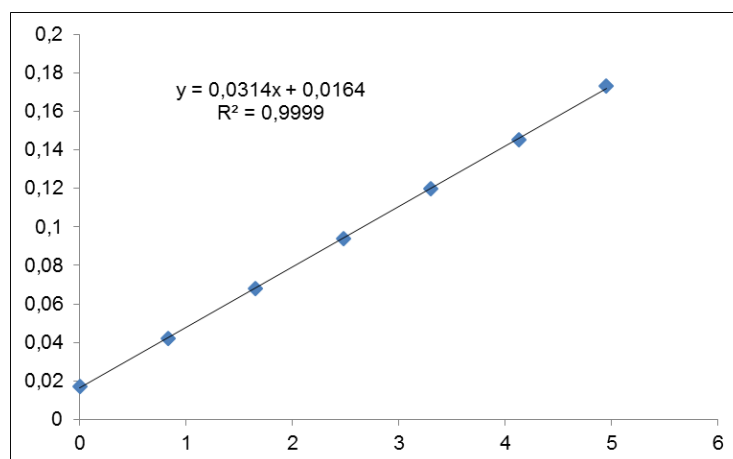


Figura B.22: Retas de calibração para determinação do Cálcio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.

Tabela B.23: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,000	0,002	0,0001
P1	0,25	0,825	0,023	0,0002
P2	0,50	1,650	0,042	0,0002
P3	0,75	2,475	0,062	0,0002
P4	1,00	3,300	0,084	0,0004
P5	1,25	4,125	0,106	0,0006
P6	1,50	4,950	0,126	0,0006

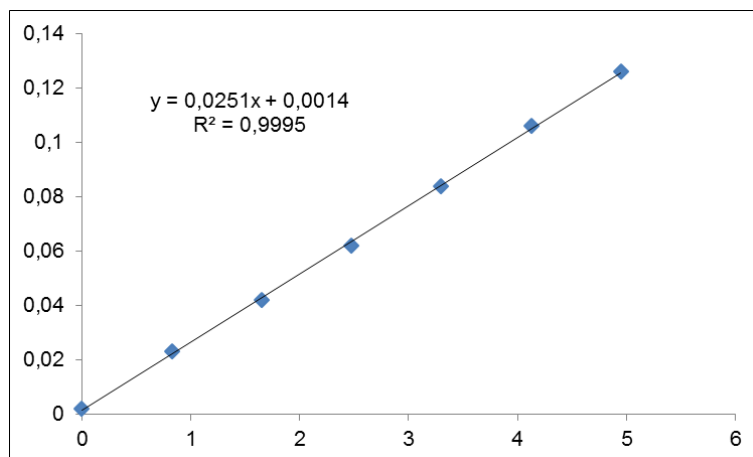


Figura B.23: Reta de calibração para determinação do Cálcio nos troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior a 2 cm.

Tabela B.24: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio nas amostras de giesta torrificada, tronco com casca de eucalipto torreficado e troncos de canas torreficados

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,000	0,007	0,0002
P1	0,25	0,825	0,030	0,0010
P2	0,50	1,650	0,055	0,0001
P3	0,75	2,475	0,081	0,0002
P4	1,00	3,300	0,105	0,0038
P5	1,25	4,125	0,123	0,0001
P6	1,50	4,950	0,178	0,0004

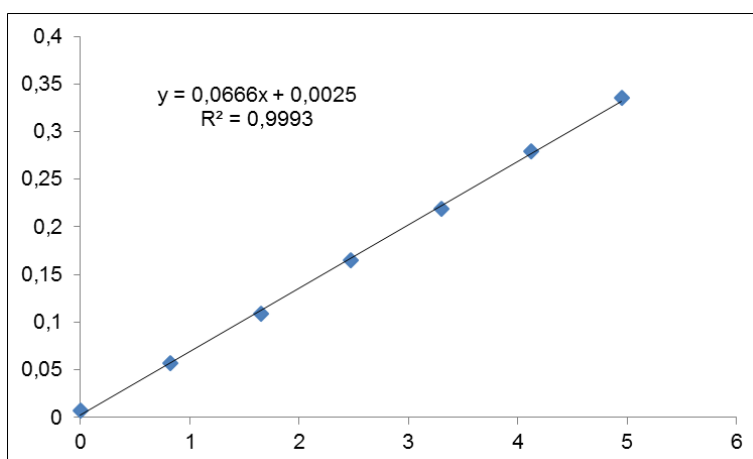
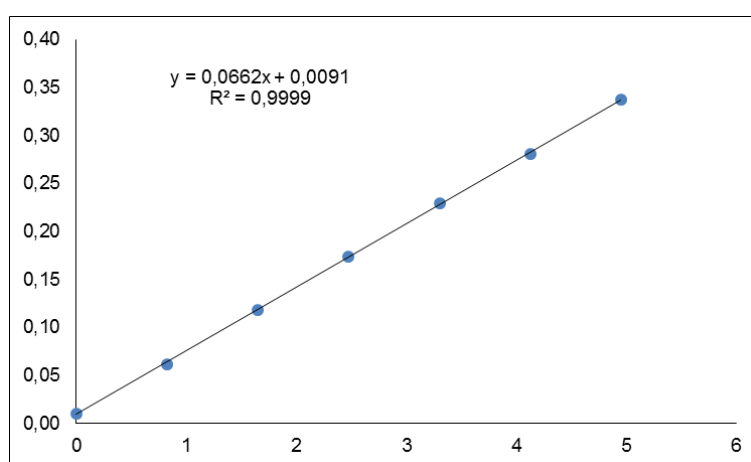


Figura B.24: Reta de calibração para determinação do Cálcio na giesta torrificada, tronco com casca de eucalipto torreficado e troncos de canas torreficados.

Tabela B.25: Absorvâncias dos padrões para determinação do Cálcio no pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,000	0,010	0,0006
P1	0,25	0,825	0,062	0,0002
P2	0,50	1,650	0,118	0,0004
P3	0,75	2,475	0,174	-
P4	1,00	3,300	0,229	0,0004
P5	1,25	4,125	0,281	0,0002
P6	1,50	4,950	0,337	0,0014

**Figura B.25:** Reta de calibração para determinação do Cálcio no pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

B5 – RETAS DE CALIBRAÇÃO DO ELEMENTO MAGNÉSIO

Tabela B.26: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,00	0,017	0,0001
P1	0,25	0,05	0,094	0,0008
P2	0,50	0,10	0,170	0,0009
P3	0,75	0,15	0,248	0,0013
P4	1,00	0,20	0,320	0,0009
P5	1,25	0,25	0,393	0,0003
P6	1,50	0,30	0,464	0,0025

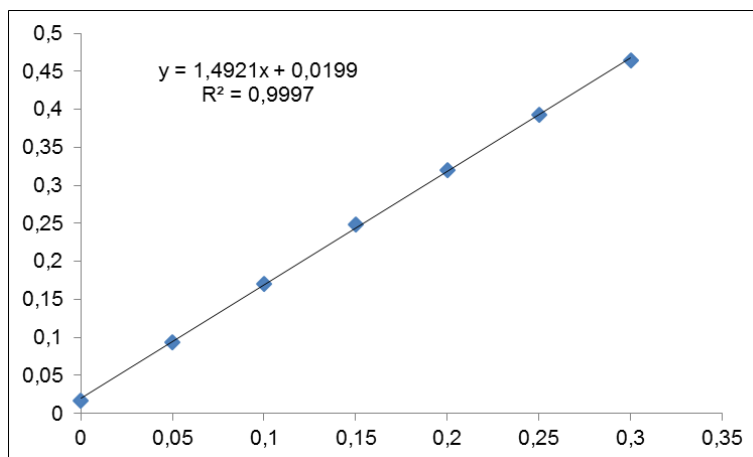


Figura B.26: Reta de calibração para determinação do Magnésio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.

Tabela B.27: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de carbonizado comercial, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,00	0,003	0,0005
P1	0,25	0,05	0,053	0,0007
P2	0,50	0,10	0,100	0,0004
P3	0,75	0,15	0,156	0,0009
P4	1,00	0,20	0,208	0,0004
P5	1,25	0,25	0,255	0,0006
P6	1,50	0,30	0,311	0,0027

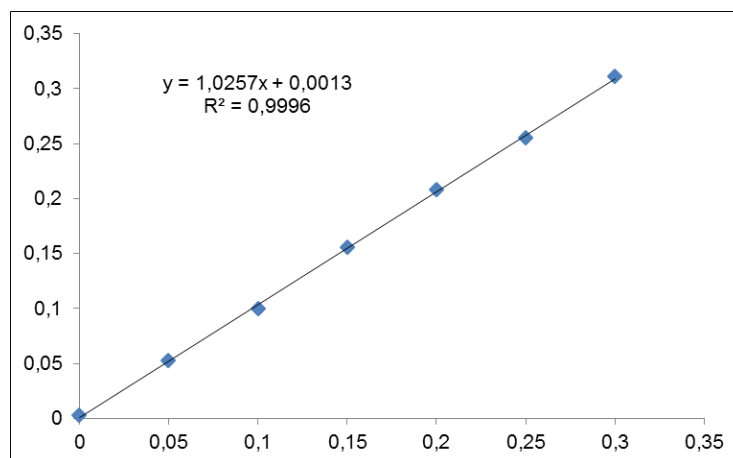
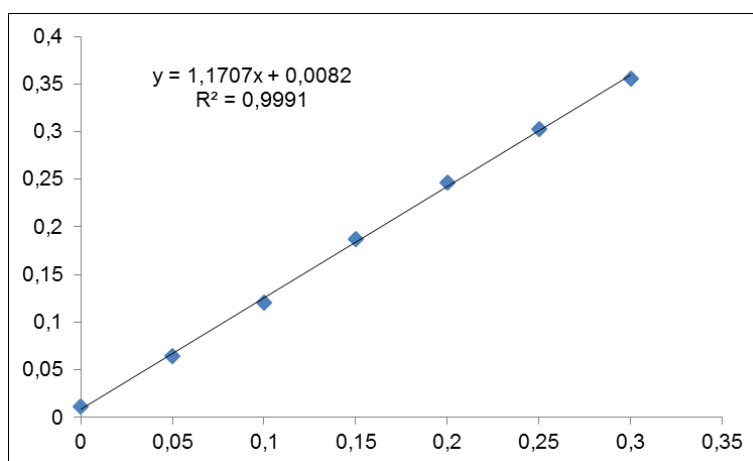


Figura B.27: Reta de calibração para determinação do Magnésio nas amostras de carbonizado de madeira comercial, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm e casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm.

Tabela B.28: Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de giesta torrificada, casca com tronco de eucalipto torrificada e troncos de canas torrificadas

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,00	0,011	0,0004
P1	0,25	0,05	0,064	0,0005
P2	0,50	0,10	0,120	0,0013
P3	0,75	0,15	0,187	0,0005
P4	1,00	0,20	0,246	0,0011
P5	1,25	0,25	0,303	0,0012
P6	1,50	0,30	0,356	0,0015

**Figura B.28:** Reta de calibração para determinação do Magnésio na giesta torrificada, casca com tronco de eucalipto torrificada e troncos de canas torrificadas.**Tabela B.29:** Absorvâncias dos padrões para determinação do Magnésio nas amostras de pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Abs	SD
P0	0,00	0,00	0,010	0,0005
P1	0,25	0,05	0,069	0,0010
P2	0,50	0,10	0,130	0,0006
P3	0,75	0,15	0,191	0,0007
P4	1,00	0,20	0,259	0,0017
P5	1,25	0,25	0,312	0,0017
P6	1,50	0,30	0,371	0,0013

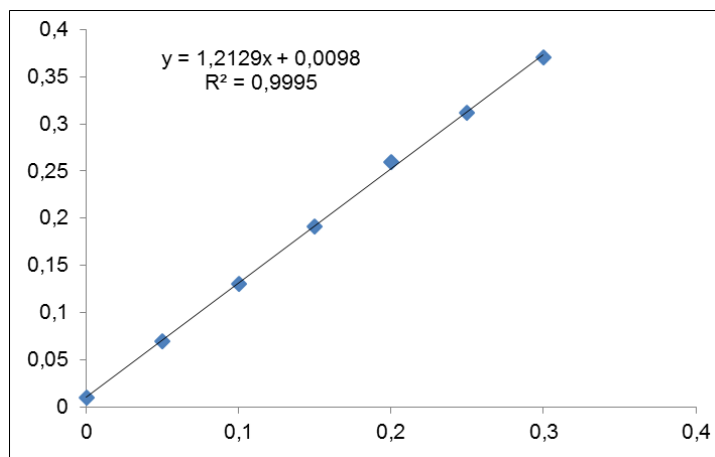


Figura B.29: Reta de calibração para determinação do Magnésio no pinheiro torreficado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

B6 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO ELEMENTO POTÁSSIO

Tabela B.30: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de tojo com diâmetro superior a 5 mm, casca de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, giesta, folhas de carvalho, casca de eucalipto, e topos e troncos de canas

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	-23	1,614
P1	0,25	1,6	7069	32,650
P2	0,50	3,2	12602	51,870
P3	0,75	4,8	18163	107,700
P4	1,00	6,4	23120	142,100
P5	1,25	8,0	27548	113,000
P6	1,50	9,6	31475	137,600

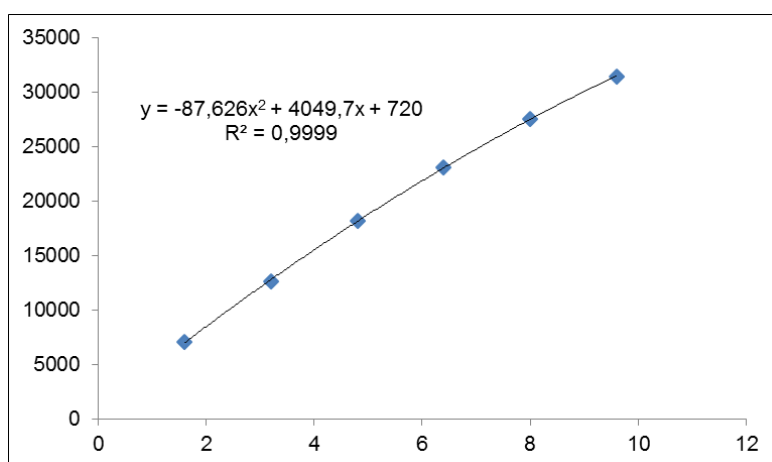


Figura B.30: Curva de calibração para determinação do Potássio no tojo com diâmetro superior a 5 mm, casca de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, giesta, folhas de carvalho, casca de eucalipto, e topos e troncos de canas.

Tabela B.31: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de tojo com diâmetro inferior a 5 mm, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	65	4,069
P1	0,25	1,6	7212	25,900
P2	0,50	3,2	12962	34,810
P3	0,75	4,8	18342	48,720
P4	1,00	6,4	23520	251,500
P5	1,25	8,0	27939	176,300
P6	1,50	9,6	31906	139,500

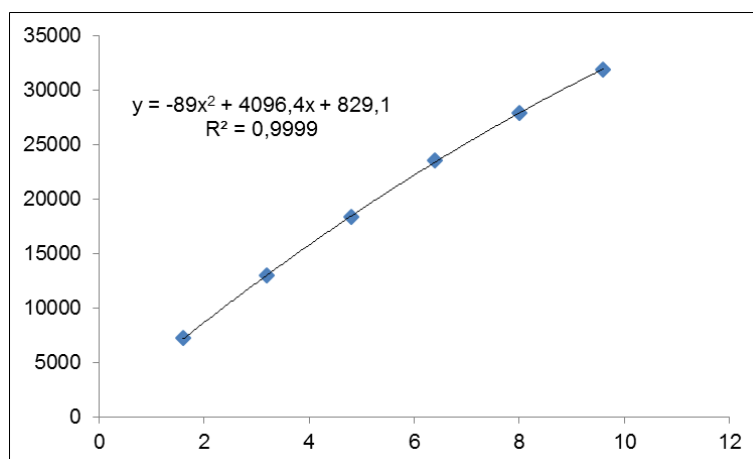


Figura B.31: Curva de calibração para determinação do Potássio no tojo com diâmetro inferior a 5 mm, troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial.

Tabela B.32: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de troncos de canas torreficados (réplica 1), e tronco com casca de eucalipto torreficado (réplicas 2 e 3)

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	849	6,340
P1	0,25	1,6	10170	25,170
P2	0,50	3,2	17042	29,660
P3	0,75	4,8	21862	12,600
P4	1,00	6,4	26034	32,810
P5	1,25	8,0	29245	49,110
P6	1,50	9,6	31763	98,680

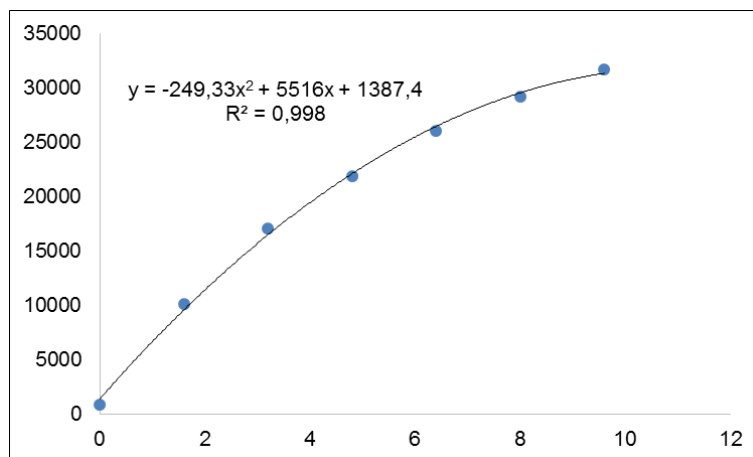


Figura B.32: Curva de calibração para determinação do Potássio nos troncos de canas torreficados (réplica 1), e tronco com casca de eucalipto torreficado (réplicas 2 e 3).

Tabela B.33: Absorvâncias dos padrões para determinação do Potássio nas amostras de troncos de canas torreficados (réplicas 2 e 3), tronco com casca de eucalipto torreficado (réplica 1), e giesta torreficada

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	617	8,878
P1	0,25	1,6	10884	55,020
P2	0,50	3,2	17505	16,940
P3	0,75	4,8	22247	35,210
P4	1,00	6,4	26502	24,110
P5	1,25	8,0	29495	68,980
P6	1,50	9,6	32294	34,160

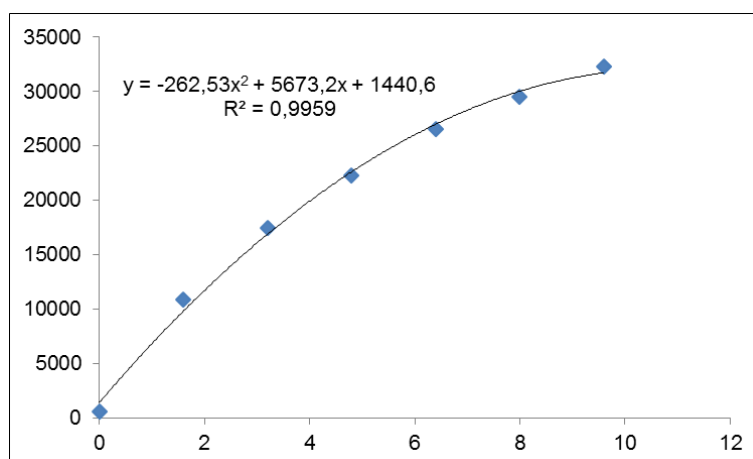


Figura B.33: Curva de calibração para determinação do Potássio no troncos de canas torreficados (réplicas 2 e 3), tronco com casca de eucalipto torreficado (réplica 1), e giesta torreficada.

B7 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO ELEMENTO SÓDIO

Tabela B.34: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	19	17,000
P1	0,25	1,6	11574	33,030
P2	0,50	3,2	17760	19,390
P3	0,75	4,8	21920	27,580
P4	1,00	6,4	25391	13,100
P5	1,25	8,0	28138	44,520
P6	1,50	9,6	30631	54,970

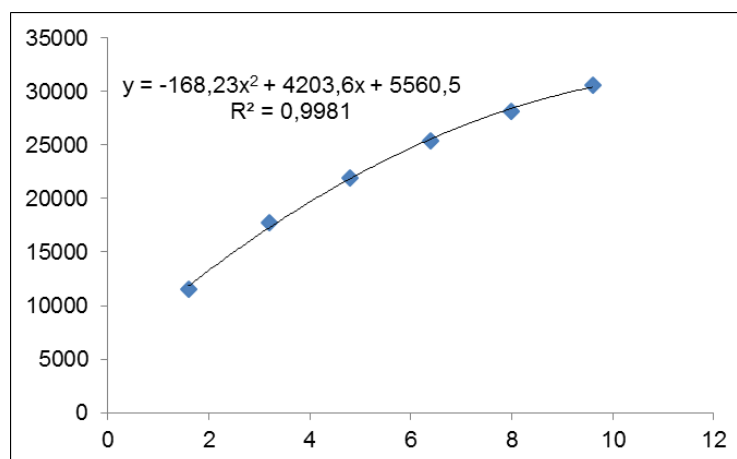


Figura B.34: Curva de calibração para determinação do Sódio no tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm, giesta, cascas de troncos de carvalho com diâmetro inferior e superior a 2 cm, folhas de carvalho, topos e troncos de canas, e casca de eucalipto.

Tabela B.35: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	219	58,560
P1	0,25	1,6	12070	18,060
P2	0,50	3,2	18196	78,950
P3	0,75	4,8	22629	139,700
P4	1,00	6,4	26417	9,795
P5	1,25	8,0	29572	36,400
P6	1,50	9,6	32385	55,140

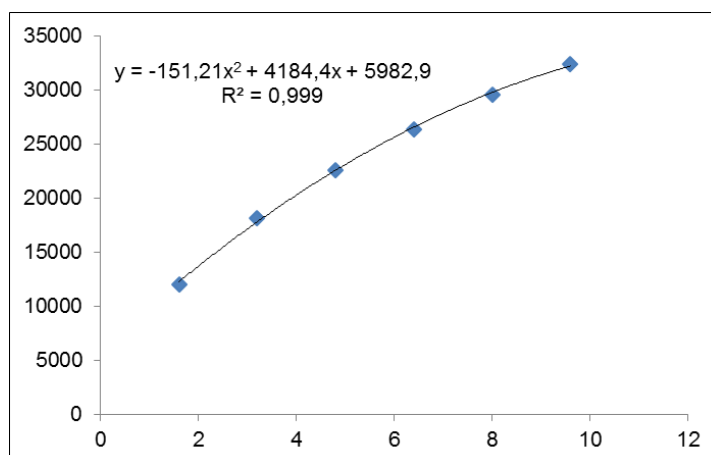


Figura B.35: Curva de calibração para determinação do Sódio nos troncos de carvalho com diâmetro superior e inferior a 2 cm, casca de troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, troncos de castanheiro com diâmetro inferior e superior a 2 cm, e amostras de carbonizado de madeira comercial.

Tabela B.36: Absorvâncias dos padrões para determinação do Sódio nas amostras de giesta torrificada, casca com tronco de eucalipto torrificadas, troncos de canas torrificadas, e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm

Padrões	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P0	0,00	0,0	391	29,400
P1	0,25	1,6	12532	19,760
P2	0,50	3,2	18500	7,930
P3	0,75	4,8	22637	6,285
P4	1,00	6,4	26280	23,330
P5	1,25	8,0	28970	10,350
P6	1,50	9,6	31522	14,100

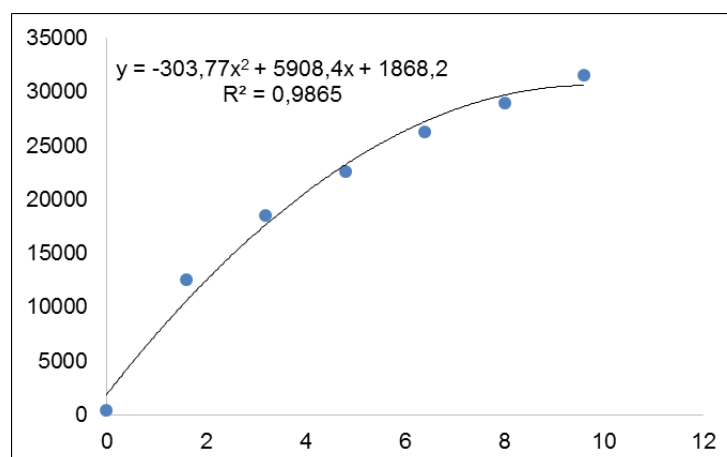
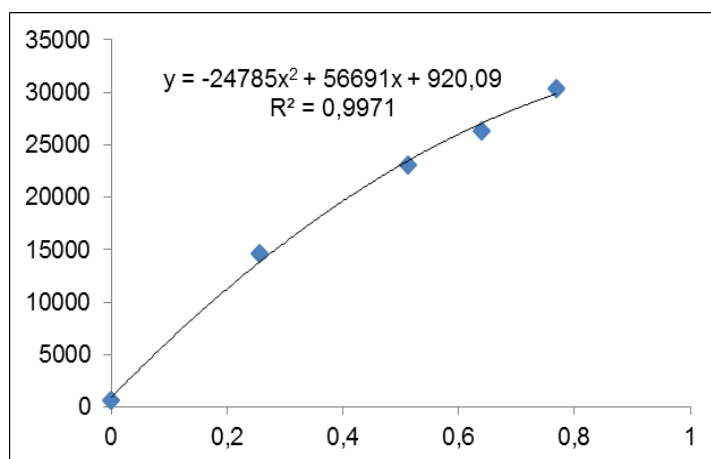


Figura B.36: Curva de calibração para determinação do Sódio na giesta torrificada, tronco com casca de eucalipto torrificadas, troncos de canas torrificadas, e pinheiro torrificado com partículas de diâmetro inferior a 10 mm.

B8 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS BRANCOS (SÓDIO)**Tabela B.37:** Absorvâncias dos padrões dos brancos do Sódio, para os dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5, 11 e 18 de Junho de 2013

Padrões (brancos)	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P1	0,00	0,000	629	46,100
P2	0,08	0,256	14595	107,500
P3	-	0,384	-	-
P4	0,16	0,512	23097	133,800
P5	0,20	0,640	26355	73,540
P6	0,24	0,768	30392	69,990

**Figura B.37:** Curva de calibração para determinação do Sódio nos brancos dos dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5, 11 e 18 de Junho de 2013.**Tabela B.38:** Absorvâncias dos padrões dos brancos do Sódio, para os dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013

Padrões (brancos)	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P1	0,00	0,000	953	19,980
P2	0,08	0,256	12113	31,550
P3	0,12	0,384	17840	50,320
P4	0,16	0,512	22437	29,760
P5	0,20	0,640	26868	40,390
P6	0,24	0,768	31133	61,270

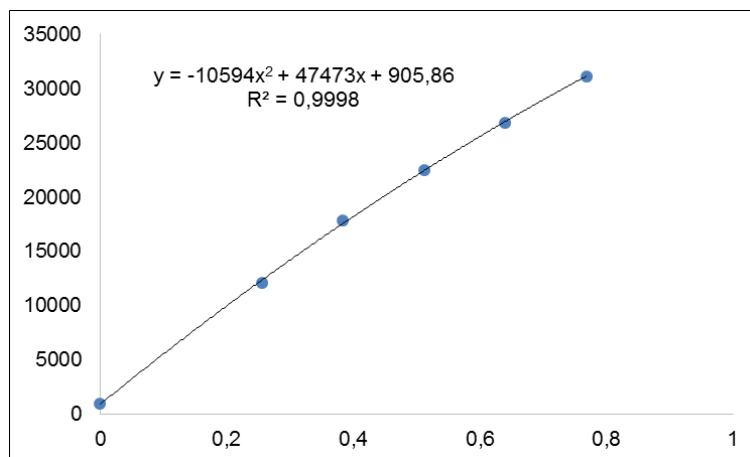


Figura B.38: Curva de calibração para determinação do Sódio nos brancos dos dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.

B9 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS BRANCOS (POTÁSSIO)

Tabela B.39: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para o dia 18 de Junho de 2013

Padrões (brancos)	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P1	0,00	0,000	372	12,730
P2	0,08	0,256	9497	57,100
P3	0,12	0,384	13477	84,450
P4	0,16	0,512	17794	116,300
P5	0,20	0,640	22391	184,000
P6	0,24	0,768	27111	149,100

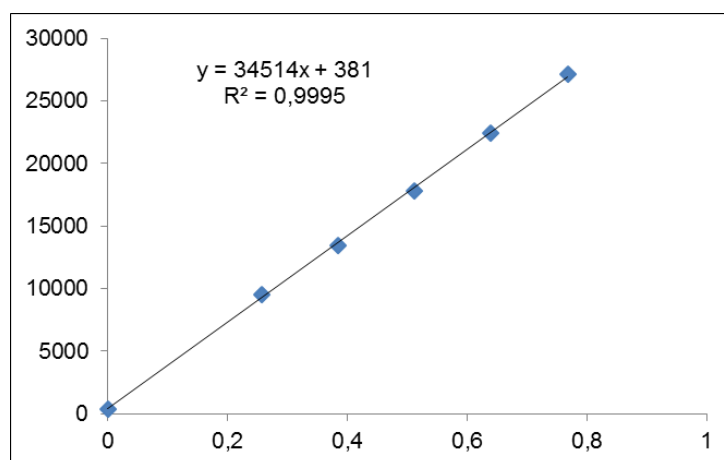
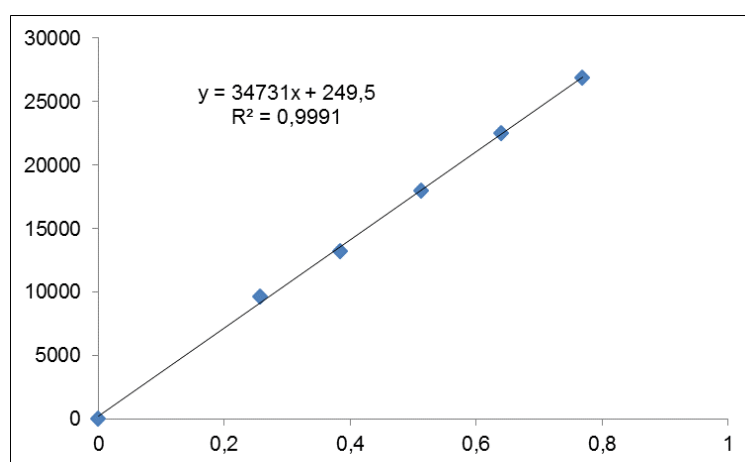


Figura B.39: Retas de calibração para determinação do Potássio nos brancos do dia 18 de Junho de 2013.

Tabela B.40: Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para os dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5 e 11 de Junho de 2013

Padrões (brancos)	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P1	0,00	0,000	81	25,050
P2	0,08	0,256	9655	35,910
P3	0,12	0,384	13226	121,700
P4	0,16	0,512	18031	92,480
P5	0,20	0,640	22514	74,680
P6	0,24	0,768	26902	10,120

**Figura B.40:** Reta de calibração para determinação do Potássio nos brancos dos dias 8, 11, 12 e 15 de Abril e 5 e 11 de Junho de 2013.**Tabela B.41:** Absorvâncias dos padrões dos brancos do Potássio, para os dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013

Padrões (brancos)	Volume pipetado (mL) (100mL)	Concentração (mg/L)	Intensidade	SD
P1	0,00	0,000	51	47,440
P2	0,08	0,256	10976	26,550
P3	0,12	0,384	16452	14,720
P4	0,16	0,512	20911	52,430
P5	0,20	0,640	25702	4,438
P6	0,24	0,768	30736	114,700

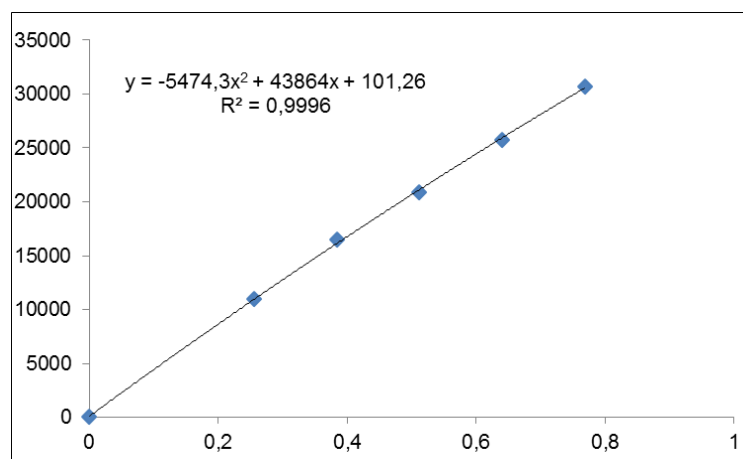


Figura B.41: Curva de calibração para determinação do Potássio nos brancos dos dias 20, 21 e 25 de Junho de 2013.

B10 – TABELA DE PADRONIZAÇÃO DO AZOTO

Tabela B.42: Volume de ácido clorídrico 0,02N, gasto na titulação dos padrões para determinação do azoto orgânico nas amostras de biomassa

Dia	Padrão	Volume HCl gasto na titulação (mL)	Amostras analisadas
04-07-2013	P1 (1ppm)	1,3	Giesta, topos e troncos de canas
	P2 (10ppm)	1,5	
09-07-2013	P1 (1ppm)	0,0	Casca e tronco de carvalho com diâmetro inferior a 2 cm
	P2 (10ppm)	0,3	
10-07-2013	P1 (1ppm)	0,5	Casca e tronco de carvalho com diâmetro superior a 2 cm
	P2 (10ppm)	6,0	
11-07-2013	P1 (1ppm)	0,5	Folhas de carvalho, e casca e troncos de castanheiro inferior a 2 cm
	P2 (10ppm)	6,0	
12-07-2013	P1 (1ppm)	0,5	Casca e tronco de castanheiro com diâmetro superior a 2 cm
	P2 (10ppm)	0,8	
16-07-2013	P1 (1ppm)	0,5	Folhas de eucalipto e tojo com diâmetro superior e inferior a 5 mm
	P2 (10ppm)	1,4	
17-07-2013	P1 (1ppm)	0,3	Casca de eucalipto, giesta torreficada e pinheiro com diâmetro inferior a 10 mm torreficado
	P2 (10ppm)	1,1	
18-07-2013	P1 (1ppm)	0,4	Tronco com casca de eucalipto torreficado e troncos de canas torreficados
	P2 (10ppm)	1,2	
19-07-2013	P1 (1ppm)	0,3	Amostras de carbonizado comercial
	P2 (10ppm)	1,1	

B11 – CÁLCULOS AUXILIARES À REALIZAÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Aferição do HCl 2N:

Tiulante: HCl 0,02N

Titulado: solução de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 5N + 100 mL H_2O ($V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5 \text{ mL}$)

$V(\text{HCl})$ gasto na titulação = 11,6 mL

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2 \Leftrightarrow 5 \times 0,05 = 11,6 \times C_2 \Leftrightarrow C_2 = \frac{0,25}{11,6} = 0,02155\text{N} \quad (\text{Eq. B-1})$$

Cálculo dos limites de deteção (Sódio e Potássio):

- Cálculo efetuado para uma média de 10 brancos.

$$\text{L.D.} = \mu + k \times \sigma \quad (\text{Eq. B-2})$$

Onde:

μ = média das concentrações dos brancos para o respetivo elemento

k = constante = 3,3

σ = desvio padrão referente aos valores da média dos padrões do elemento